

Gyémántfelületek szerves kémiája

MARKÓ László

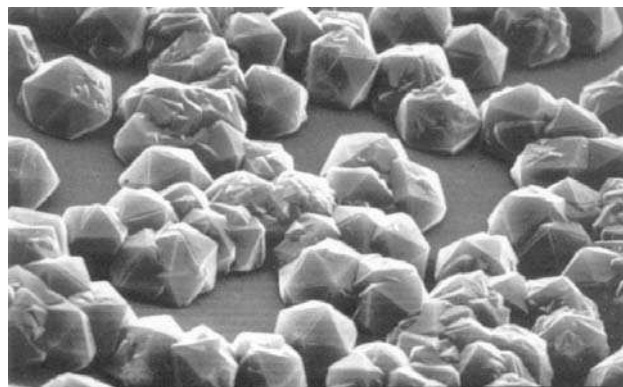
Veszprémi Egyetem

1. Bevezetés

Minden kémikus számára közismert, hogy a gyémánt az elemi szén azon allotrop módosulata, amely egymáshoz kötődő, tetraéderesen orientált – szerves kémiai megfogalmazással élve sp^3 hibridállapotú – szénatomokból épül fel. A gyémánt a mindennapos kémiai behatásokkal szemben igen ellenálló, valamennyi ásvány közül a legkeményebb és a legnagyobb törésmutatójú. Ez utóbbinak köszönheti a tiszta gyémánt csillogását és kimagasló értékét mint drágakő. Kevésbé ismert, hogy valamennyi anyag közül a legjobb hővezető és egyben igen kis hőtágulási együtthatóval is rendelkezik, amelyek párosulva rendkívüli keménységével kiválóan alkalmassá teszik forgácsoló szerszámok hegyének kiképzésére, mivel nem melegszik túl és nem deformálódik. Erre a célra a természetes gyémántok nagy többségét is alkotó ún. ipari gyémántokat használják, amelyek szennyezéseket tartalmaznak és ennek folytán színesek és nem átlátszóak.

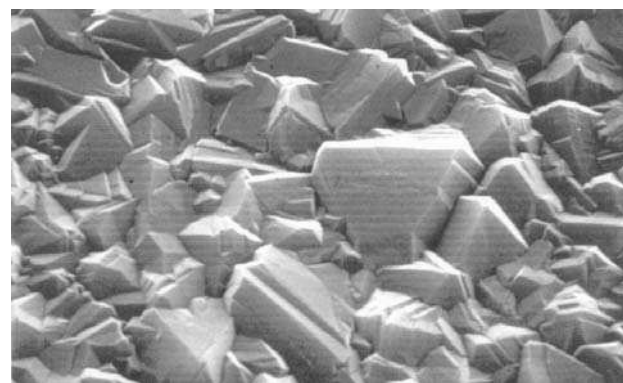
A természetes gyémánt ritka ásvány. Habár ma már számos lelőhelyét ismerik szerte a világon, de mindenhol igen nagy mennyiségű meddővel együtt fordul elő. Így pl. a gazdaságilag is hasznosítható kimberlitek gyémánttartalma 10^{-7} nagyságrendű. Ezért az ipari gyémánt jelentős részét (2001-ben már több, mint 100 tonnát!) szintetikusán állítják elő igen nagy nyomáson és magas hőmérsékleten (50...150 kbar és 1500...3500 °C; ilyen körülmények között ugyanis a gyémánt a szén stabilis allotrop módosulata). Ezzel a már 1955-ben megvalósított, de nehéz technológiával, néhány mm nagyságú gyémánt kristályokat tudnak előállítani.

A nyolcvanas években sikerült kidolgozni a gyémánt szintézisének jóval könnyebben megoldható CVD (chemical vapor deposition) technológiáját. Az eljárás lényege, hogy kis nyomású (~20 Torr) és kevés (~1%) metánt tartalmazó hidrogént elektromos izzószállal (hot filament CVD – HFCVD²) vagy mikrohullámmal (microwave plasma assisted CVD – MPACVD³) mintegy 2400 °C-ra hevítenek fel és az így kialakuló – elsősorban hidrogénatomokból és metántörredék-gyökökből álló – plazmát egy néhány mm-en belül elhelyezett, 800...900 °C-os felületre irányítják. Ezen a felületen (amely leggyakrabban szilícium, volfrám vagy molibdén) előbb kialakul egy karbidréteg, majd erre rakódik rá és fokozatosan vastagodik a kb. 1 μ m nagyságú kristályokból álló gyémántréteg. Ennek az eljárásnak a nagynyomású technológiával szemben előnye az is, hogy a hidrogén-metán gázkeverékhez egyéb gázokat (pl. B_2H_6 , N_2) adagolva, bizonyos elemekkel tudatosan adalékolt gyémántkristályokat is elő lehet állítani. Az 1. és 2. ábrán a gyémántkristályok lerakódásának kezdeti szakaszáról, illetve a már összefüggő réteget alkotó gyémántbevonatról készült felvételek láthatók⁴.



1. Ábra. HFCVD technikával növesztett gyémántkristályok szilíciumfelületen (kezdeti állapot, részleges borítottság)

Ilyen hőmérsékleten és nyomáson szénhidrogénekből (így metánból is) elsősorban grafit formájában rakódna le a szén. A nagy feleslegben alkalmazott hidrogén szerepe éppen az, hogy a keletkező grafitos szerkezetű részeket állandóan lebontsa, mivel ez utóbbiak sokkal könnyebben hidrogéneződnek. A gyémántrészecskék tehát tulajdonképpen metastabilis állapotban vannak, de ha egyszer a gyémántrács-szerkezet kialakult, az megmarad és a felületével ütköző metil- vagy metilénygökök révén fokozatosan növekszik.



2. Ábra. HFCVD technikával növesztett gyémántréteg szilíciumfelületen (teljes borítottság)

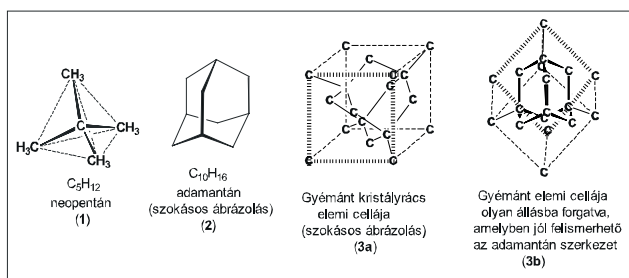
A gyémántszintézisnek ez a viszonylag egyszerű módszere tette lehetővé olyan gyémántrétegek reprodukálható előállítását, amelyek tömegükhöz képest nagy felülettel rendelkező apró gyémántkristályokból állnak és irányította

így rá a figyelmet ezen felületek szerkezetének és kémiájának vizsgálatára. Hamarosan nyilvánvalóvá vált, hogy ez a kémia a szerves kémia egy speciális területének is tekinthető és ebben az összefoglalásban ezt a témakört ilyen szempontból igyekszem áttekinteni.

2. Cikloalkánokból építjük fel gondolatban a gyémántkristályt

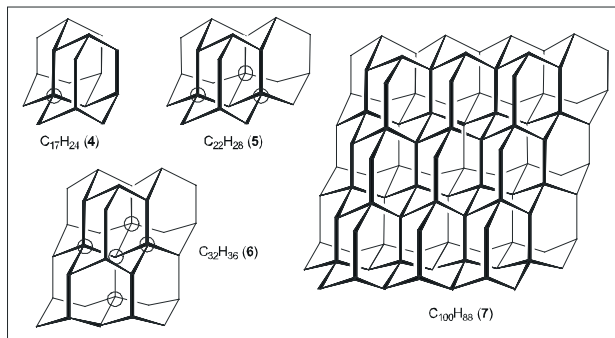
A gyémántrács olyan sp^3 szénatomokból épül fel, amelyek csak sp^3 szénatomokhoz kapcsolódnak. Az ilyen szénatomokat tartalmazó szerves vegyületek közül a legegyszerűbb a neopentán (2,2-dimetilpropán, 1), ez a molekula tehát szélsőségesen fogalmazva olyan ötszénatomos gyémántrészecskének is tekinthető, amelynek felületét hidrogénatomok borítják (a későbbiekben látni fogjuk, hogy a hidrogénatomokkal borított felülettel rendelkező gyémántkristályok kémiája a legjobban kidolgozott).

A gyémántrács szerkezetét sokkal jobban megközelítő – még mindig viszonylag egyszerű – szerves molekula a $C_{10}H_{16}$ összegképletű triciklusos adamantán (2), amely formailag három „kondenzált”, szék-konformációjú ciklohexán gyűrűből épül fel. A vegyület neve nem véletlenül utal a gyémántra, ezt a szerkezetet ugyanis a gyémántkristály elemi cellájában is felismerhetjük, különösen akkor, ha ennek szokásos ábrázolását (3a)⁵ megfelelő irányban elforgatjuk (3b). A gyémántkristály lapcentrált köbös elemi cellájában a kocka csúcsain, az oldalak átlóinak metszéspontjában, valamint a kocka váltakozó tércsúcsainak közepén helyezkednek el a szénatomok (3. ábra). Ezen az ábrán mindkét ábrázolásmódnál feltüntettem az elemi cellában található C-C-kötéseket is, a 3b változatnál külön megvastagítva az adamantán szerkezetet kiadó kötések.



3. Ábra

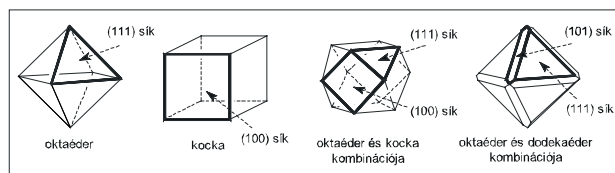
Az adamantánban ugyan még mindegyik szénatomhoz kapcsolódik egy vagy két hidrogénatom, de ezt a szerkezetet – gondolatban – szisztematikusan továbbépítve hamar eljutunk olyan policiklusos alifás szénhidrogénekhez, amelyek egyre több „gyémánthelyzetű”, vagyis csak szénatomokhoz kapcsolódó szénatomot tartalmaznak. A két adamantán váz összeillesztésével felépíthető $C_{17}H_{24}$ (4) molekulában már találunk egy ilyen szénatomot (körrel megjelölve), a három adamantán vázból álló $C_{22}H_{28}$ (5) három, a $C_{32}H_{36}$ (6) öt, a $C_{100}H_{88}$ (7) pedig már 39 ilyen szénatommal rendelkezik (a 4...7 szerkezetek csak szemléltetik a gyémántrács-szerkezet kondenzált ciklohexángyűrűk alapján lehetséges felépítését, ezeket a molekulákat eddig nem írták le). Mind a négy sokgyűrűs cikloalkánt a 4. ábra mutatja be.



4. Ábra. A kondenzált ciklohexángyűrűk számának növekedésével fokozatosan kialakul a csak sp^3 szénatomokból álló gyémántrács

3. Milyen szénatomokat találunk az ideális szerkezetű gyémántkristályok idegen atomoktól mentes felületén?

A természetes és szintetikus gyémántkristályok leggyakrabban oktaéder vagy kocka, esetleg dodekaéder alakúak, valamint a három szabályos test különböző kombinációit mutatják. Az 5. ábra mutat ezen formák közül néhányat⁶.



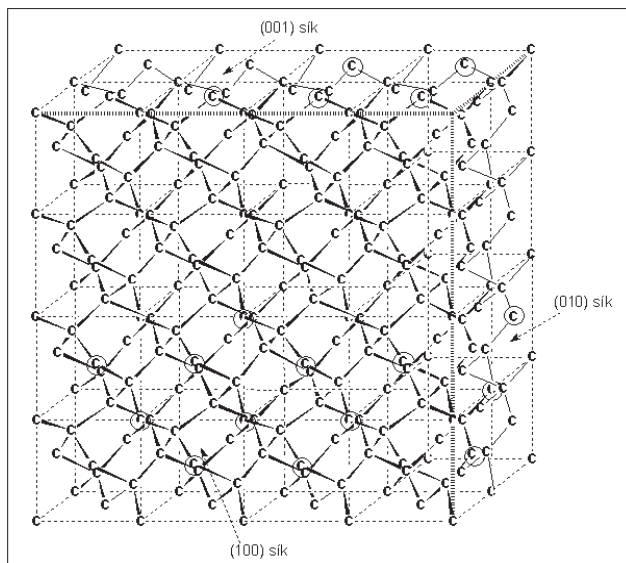
5. Ábra .Gyémánt kristályformák

Az ezeket a formákat határoló síkok Miller indexei általános jelöléssel {100} (kocka), {111} (oktaéder) és {110} (dodekaéder). Mivel azonban az utóbbiak felületének szerkezete az {100} és {111} síkokban található elemekből vegyesen épül fel, az {110} síkokkal részletesen nem foglalkozom.

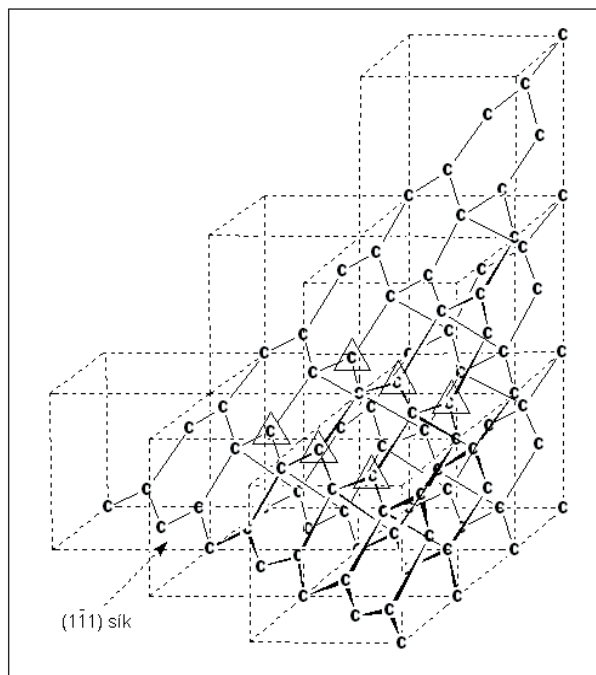
Az elemi cellák segítségével legegyszerűbben az ideális szerkezetű kocka alakú gyémántkristály {100} oldalai szerkeszthetők meg oly módon, hogy több elemi cellát illesztünk egymás mellé a tér három irányában. Egy így megszerkesztett felületrészletet mutat a 6. ábra.

A 4. ábrán körökkel megjelöltem azon szénatomok egy részét, amelyek {100} felületeken helyezkednek el és nincs mind a négy vegyértékük lekötve. Látható, hogy ezek a szénatomok két szabad vegyértékkel rendelkeznek.

Hasonlóan, de kissé bonyolultabb módon megszerkeszthetők az ideális szerkezetű gyémánt oktaéderek {111} felületei is. A 7. ábrán csak egy oktaéderez felületnek mutatom be a szerkezetét – már két oldal megrajzolása esetén is igen nehezen átlátható ábrát kapnánk. Itt háromszögekkel jelöltem meg néhány, a felületen elhelyezkedő, szabad vegyértékkel rendelkező szénatomot. Látható, hogy ennél az oldalnál egyes szénatomok egy vegyértéküket nem használják fel.

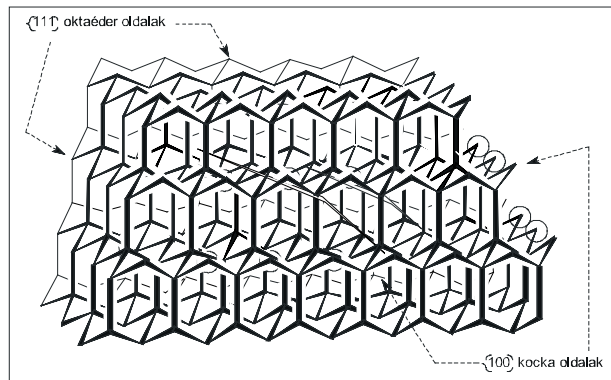


6. Ábra. {100} síkokkal határolt kockaalakú gyémántkristály részlete



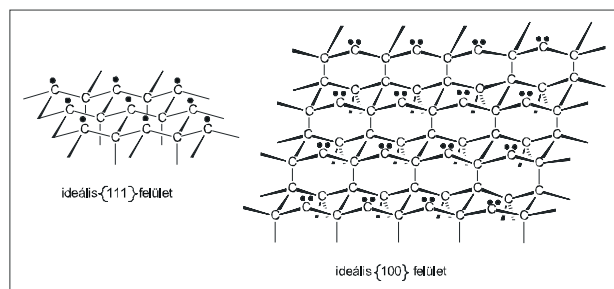
7. Ábra. {111} síkokkal határolt gyémánt oktaéder részlete.

A 6. és 7. ábra tehát azt mutatja, hogy az egész kristály ideális szerkezete esetén a gyémánt oktaéderek felületén egy-egy szabad vegyértékkel, a gyémánt kockák felületén pedig két-két szabad vegyértékkel rendelkező szénatomok találhatók – szabályos elrendeződésben. A rajzok zsúfoltsága miatt ez a szabályosság ezeken az ábrákon kissé nehezen ismerhető fel, jól látható viszont a 8. ábra (8) molekuláján, amelyen sok adamantán vázat illesztettem egymáshoz, és a 6. és 7. ÁBRÁN már alkalmazott módon megjelöltem a szabad vegyértékekkel rendelkező felületi atomok közül néhányat. Ezek alapján könnyen megadható, hogy ennek a 267 szénatomból álló, kb. $1,5 \times 2$ nm méretű (tehát már a kolloidok tartományába eső) „szuperadamantán”-nak – amelyet tulajdonképpen már apró ideális gyémántkristálynak tekinthetünk – melyek az {100} kocka és melyek az {111} oktaéder oldalai.



8. Ábra. Adamantán egységekből felépített gyémántkristály-modell {100} és {111} oldalakkal

A 8. ábra alapján most már szemléletesen is megszerkeszthetők a tökéletes gyémántkristályok idegen atomoktól mentes („tisztá”), ideális szerkezetű {100} és {111} lapjainak egyszerűsített ábrázolásai (9.ábra). Ezeken feltüntettem a csak három vagy két vegyértékkel a rácshoz kötődő szénatomokon lévő nem lekötött elektronokat („szabad vegyértékeket”) is. Szerveskémiai szempontból nézve tehát az ideális {100} és {111} lapokon tulajdonképpen alkilgyökökhöz, illetve karbénhez hasonló szerkezetek jelennek meg.



9. Ábra. A szabad vegyértékekkel rendelkező szénatomok a gyémántkristályok idegen atomoktól mentes, ideális szerkezetű {111} és {100} lapjain

4. Az idegen atomoktól mentes gyémántkristályok reális felülete

4.1. A természetes gyémántkristályok felülete

A természetes gyémántkristályok felülete érthető módon nem tiszta. Mivel ezen kívül a természetes gyémánt nagyrésze ipari minőségű, azaz a kristályrácsban is különböző szennyezéseket tartalmaz, tehát nem is egységes, felületére nézve csak néhány általános megállapítást lehet tenni.

Agyémántprimerelőfordulásának anyaközele leggyakrabban a vastartalmú kimberlit, amely nagy mélységekben, redukáló környezetben keletkezett és keskeny kúrtokban tört a felszínre. Olivintartalma miatt eredetileg kékes-zöldes színű, de a felszínhez közeli rétegekben megsárgul, mert az olivin vastartalma (Fe^{2+}) limonittá (Fe^{3+}) oxidálódik⁷.

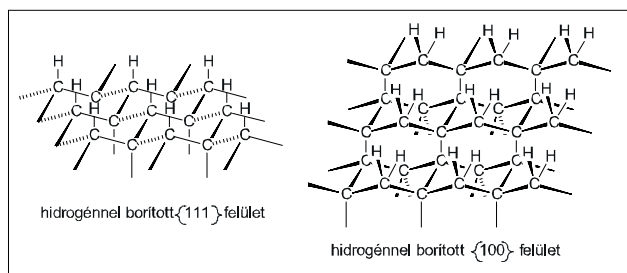
A nem oxidálódott kimberlitben található gyémántkristályok felülete hidrofób tulajdonságú, amit azzal magyaráznak,

hogy részben C–H, részben éteres C–O–C kötések zárják le a felületet⁸. Ezt a hidrofób jeleget a gyémántbányászatnál úgy hasznosítják, hogy a kimberlit összevezérlése után ciklonos ülepítéssel feldúsítják a meddőnél nagyobb sűrűségű gyémántot, majd az így kapott vizes zagyot enyhe lejtésű zsíros lapokra vezetik, amelyeken a gyémántszemcsék megtapadnak⁹. (Más műszaki megoldások is vannak a gyémántok kiválasztására, ezek ismertetése azonban nem illik ezen összefoglalásba.)

Az oxidálódott kimberlitben lévő gyémántkristályok felülete már nem hidrofób, hanem hidrofíl, ami arra mutat, hogy poláros (elsősorban –OH) csoportokat hordoz¹⁰.

4.2. A szintetikus gyémántkristályok felülete

A CVD technológia a nagy feleslegben jelenlévő hidrogén miatt mintegy automatikusan a gyémántkristály felületének hidrogénes borítottságát eredményezi. Az így előállított gyémántok felületén tehát a 9. ábrán látható „alkilgyökös” és „karbénés” szénatomok helyén CH₃ illetve CH₂ csoportokat találunk. Ezek a gyémánt mikrokristályok tehát – szerves kémiai szempontból – nagy molekulatömegű és nagy széntartalmú alkánoknak foghatók fel. (Itt visszautalok arra, a 2. fejezet elején tett megjegyzésre, miszerint a neopentán – elvben – egy ötszénatomos, hidrogénnel teljesen borított felületű gyémántrészeként is tekinthető.) Ennek megfelelően az ilyen gyémántkristályok hidrofóbok. A 10. ábra szemlélteti ezt a hidrogénnel borított („telített”) gyémántfelületet.

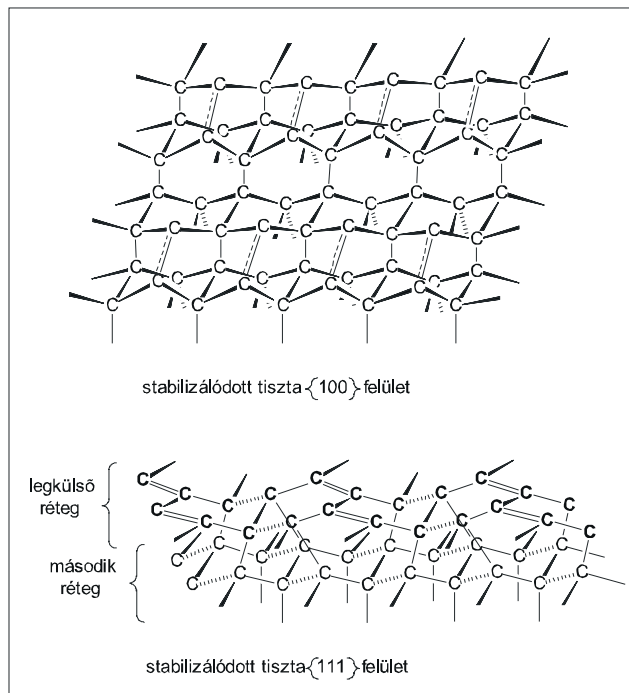


10. Ábra. CVD technológiával előállított szintetikus gyémántkristályok hidrogénnel borított felületei

Bár a gyémánt maga elektromos szigetelő, a hidrogénnel borított gyémántkristály felülete levegő jelenlétében p-típusú félvezetővé válik. Feltehetően a felületen adszorbeálódott vízmolekulák veszik fel azokat az elektronokat, amelyek a kristálynak a felületéhez közeli részeiből kiszakadnak¹¹⁻¹³. Itt említem meg, hogy a kb. 0,1% bórral adalékolt szintetikus gyémánt elektromos vezető és belőle kedvező tulajdonságú elektródok készíthetők (ezek kereskedelmi forgalomban is vannak¹⁴). A gyémánt elektrokémiai alkalmazásaival azonban részletesebben nem foglalkozom.

Magasabb hőmérsékletre (~1000 °C) hevítve a hidrogén eltávolítható a szintetikus gyémántkristályok felületéről, ami azonban egyben azzal is jár, hogy a felület átrendeződik. Ez a folyamat megfordítható: 800 °C-os atomos hidrogénnel (hidrogén plazmával) való kezeléssel visszaáll a hidrogénnel borított, szabályos gyémántrácsos felületi szerkezet¹⁵. A hidrogénatomok tehát stabilizálják a felület szabályos gyémántrács-szerkezetét.

A hidrogén eltávolítása után a gyémántfelület azért rendeződik át, mert az idegen atomoktól mentes ideális {111} lapokon minden második szénatom hasonló volna az alkilgyökök sp³ hibridállapotú, egy szabad elektronnal rendelkező szénatomjaihoz, az ideális {100} lapokon viszont – ritkásabb elrendezésben – sp² hibridizált, karbénés jellegű szénatomokat találunk. Ezeknek a szerkezeteknek megmaradása igen reakcióképes helyeket jelentene, és ezért a felület ehhez az energiadús állapothoz képest stabilizálódni igyekszik. Az ennek érdekében átrendeződött felületek szerkezetét – némileg egyszerűsítve – a 11. ábra szemlélteti.



11. Ábra. Gyémántkristályok reális tiszta felületei

Az {111} felületeken ún. Pandey-féle átrendeződés játszódik le¹⁶⁻¹⁸, aminek következtében az „alkilgyök” típusú szénatomok megszűnnek és a legkülső réteget felváltva négyes koordinációjú, sp³ hibridizációjú és hármas koordinációjú, sp² hibridizációjú szénatomok alkotják. Az {100} felület „karbénés” jellegű szénatomjai között pedig olyan kölcsönhatás alakul ki (ezt az ábrán vegyes szaggatott/összefüggő vonalakkal tüntettem fel), aminek következtében két-két ilyen szénatom lényegesen közelebb kerül egymáshoz annál, mint ami a torzítatlan gyémántrács alapján számítható volna (254 pm): a kísérletileg mért érték 160 pm^{19,20}.

Ennek az utóbbi kölcsönhatásnak természetét kétféleképpen írhatjuk le. Az egyik megközelítés az, hogy egy igen gyenge és feszített C,C kettős kötésről van szó (a normális C,C kettős kötés hossza 134 pm). A másik értelmezés szerint a két szénatom között egy-egy elektron részvételével egy gyenge σ-kötés alakul ki (a normális C,C egyes kötés távolság 154 pm) és a fennmaradó egy-egy szabad elektron révén ennek az egységnek biradikális természete van. Erre a kérdésre a felületek kémiájának tárgyalásakor még visszatérek.

Ezek, a felületek stabilizálódását szolgáló átrendeződések, a felületi rétegek részleges grafitizálódásának is tekinthetők, de szabályos grafitréteg nem alakul ki.

A kristálysíkok találkozásánál (az éleknél és sarkoknál) a felület stabilizálódásának mechanizmusára legújabban az igen kis, csak néhány száz szénatomból álló tiszta felületű gyémánt nanokristályokkal végzett kísérletek és számítások alapján lehetett következtetni. Ezek szerint az élek és sarkok környezetében hatos („benzoidális”) gyűrűk mellett ötös gyűrűk is kialakulnak. Ezeken a helyeken tehát a fullerénekéhez hasonló szerkezetek alakul ki és így szűnnek meg az instabilitást okozó „szabad vegyértékek”. Az ilyen részecskék belseje azonban – eltérően a fullerénétől – nem üreges, hanem ott megmarad a klasszikus gyémántrács szerkezet²¹. Ilyen „nanogyémántok” a természetben meteoritokban találhatók, szintetikusan pedig nagy energiájú robbantással állíthatók elő.

A hidrogénnel borított gyémántfelület oxigénnel (300 °C felett²²), kénsav-salétromsav eleggyel vagy királyvízzel², valamint (amennyiben bórral adalékolt, tehát elektromosan vezető gyémántról van szó) anódikusan oxidálható. Ennek hatására a szabad vegyértékes helyeket éter típusú oxigénhidak és ketonos karbonilcsoportok foglalják el^{24,25}. Az ilyen gyémántkristályok ezen poláros csoportok folytán hidrofilek. Az oxidált gyémántfelület szigetelő és nem mutat félvezető tulajdonságokat.

A felületén oxidált gyémánt (a SiO_2 -hoz hasonlóan) katalizátorhordozóként is használható: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{O}$ -dia katalizátorral etánt dehidrogéneztek, Co/O -dia katalizátorral pedig Fischer-Tropsch szintézist valósítottak meg²⁶.

5. Szerveskémiai reakciók a szintetikus gyémántkristályok felületén

Három különböző típusú – CVD technikával szintetikusan előállított – gyémántfelületen végrehajtott reakcióra fogok ismertetni néhány reprezentatív példát. Ez a három típus a hidrogénnel borított, az oxidált és az idegen atomoktól mentes felület.

5.1. Reakciók a hidrogénnel borított gyémánkristályok felületén

Érthető módon ez a legtöbbet vizsgált felület, egyrészt mivel a CVD technika közvetlenül ilyen kristályfelületet szolgáltat, másrészt ez a kémiai szempontból legegyszerűbb, hiszen csak C,H egyes kötések tartalmaz. Ezen C,H-kötések átlagos disszociációs energiája 402 kJ/mol²⁷, ami a különböző szerkezetű alkánoknál mérhető értékek (390...410 kJ/mol) tartományába esik.

a) Gyökös mechanizmusú reakciók

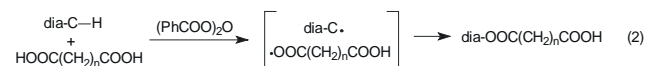
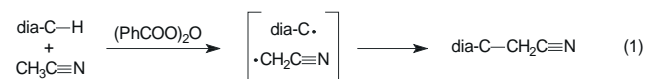
Elemi fluor már 0 °C alatti hőmérsékleten is minden hidrogént lecserél a gyémántfelületen és HF fejlődik. A hőmérséklet emelésével kis mennyiségben kis molekulatömegű perfluoroalkánok is keletkeznek, feltehetően az erősen hibás rácshelyeken tudja a fluor a C,C-kötéseket is megtámadni. Ez a folyamat azonban egy idő után megáll és a stabilizálódott felület még 400-500 °C-on is inert marad az elemi fluorral

szemben (vö. a perfluoralkánok nagy kémiai stabilitásával). Scanning elektronmikroszkópos felvételek szerint a fluorral kezelt gyémántkristályok alakjukra nézve gyakorlatilag sértetlenek maradnak^{28,29}. A fluorozott gyémántfelületre Li-alkilokkal, diaminokkal vagy aminosavakkal alkil-, aminoalkil-, illetve aminosav-csoportok vihetők fel³⁰.

Elemi klórral a reakció vagy ultraibolya fényrel való besugárzással szobahőmérsékleten, vagy termikusan 250 °C-on játszódik le. Az így kialakuló klórozott gyémántfelület az alkil-halogenidekhez hasonlóan mind vízzel³¹, mind pedig ammóniával³² reagál: az infravörös (DRIFT) spektrum –OH, illetve –NH₂ csoportokat mutat ki a felületen. Magasabb hőmérsékleten =NH (imino) csoportok alakulnak ki.

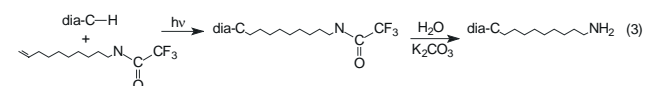
Elemi bróm a hidrogénnel borított gyémántfelülettel nem lép reakcióba. Ezért bizonyos esetekben szennyezések eltávolítására használják nem tökéletes minőségű gyémántkészereknél. Az így kapott „kezelt gyémántok” csökkent értékűek.³³

A gyémánt felületéről a hidrogénatomokat dibenzoil-peroxiddal is le lehet szakítani. A dibenzoil-peroxid hatására a felületen keletkező gyökök inert oldószerekben (pl. toluol) csak a peroxidból keletkező gyökökkel reagálnak és a felületen IR spektroszkópiával karbonilcsoportok, valamint aromás C,H kötések mutathatók ki^{34,35}. Amennyiben a reakciót olyan vegyületek jelenlétében hajtják végre, amelyek a peroxid hatására maguk is könnyen veszítenek hidrogént, a felületi gyökök ezekkel tudnak reagálni és így különböző funkciós csoportok vihetők fel a felületre. Nitrilcsoport³⁶ vagy karboxilcsoport³⁷ felvitelére mutat be egy-egy példát az (1), illetve (2) reakcióegyenlet („dia” a gyémántkristályt szimbolizálja):



b) Fotokémiai reakciók

A C–H σ -kötés addíciója alkének C,C kettős kötésére szimmetria-tiltott folyamat, de ez a tiltás ultraibolya fényrel történő besugárással (a π -kötés felszakítása révén) feloldható. Ezt a megoldást alkalmazzák arra, hogy hosszabb szénláncú ω -aminoalkil egységeket kapcsoljanak a hidrogénnel telített gyémánt felületéhez. Az erre alkalmazott reakciósorozatot a (3) egyenlet szemlélteti³⁸⁻⁴⁰.

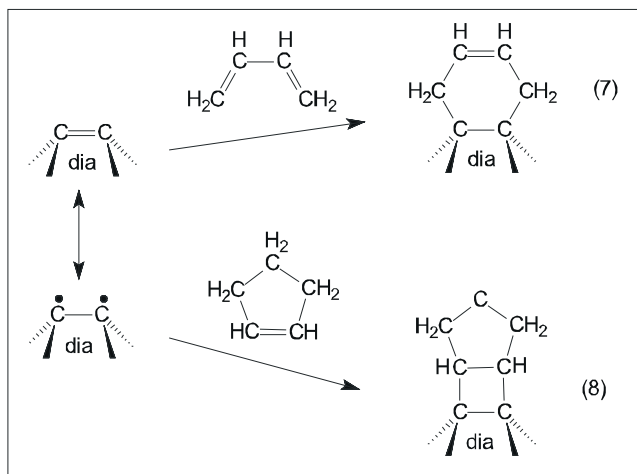


Az így aminoalkil-csoportokkal borított gyémántfelülethez biológiai szempontból fontos molekulákat, mint pl. proteinek (enzimeket), oligonukleotidokat le lehet hozzákötni. A proteineknel alkalmas funkciós csoport ehhez a lizin aminosav szabad aminocsoportja, az oligonukleotideknél pedig az 5' terminuson lévő foszforsavhoz kapcsolnak megfelelő funkciós (pl. tiol vagy amino) csoporttal rendelkező alkiláncot. Ezeket a lehetőségeket – egy-egy reprezentatív példán – a 12., illetve a 13. ÁBRÁN látható reakcióegyenletek szemléltetik.

Érdekesebbek ennél a folyamatnál a gyémánt {100} lapjain lejátszódó alkén és dién reakciók. Mint azt már a 3. fejezet végén említettem, ezen a kristálylapon a karbénés jellegű szénatomok viszonylag közel vannak egymáshoz és ezért kölcsönhatás alakul ki közöttük. Ez a kölcsönhatás vagy mint egy igen gyenge és feszített C,C kettős kötés, vagy pedig mint egy gyenge σ -kötés és egy biradikális kombinációja írható le.

Végeztek kísérleteket CVD gyémántokkal arra vonatkozóan, hogy ez a C,C „másfél” kötés miként viselkedik diének és alkénnel szemben. A klasszikus szerves kémiából tudjuk, hogy a C,C kettős kötés diénnel [4+2]-es cikloaddíciós (Diels-Alder) reakciót ad. Ugyanakkor a [2+2] cikloaddíciós reakció egy másik C,C kettős kötéssel termikus körülmények között szimmetria-tiltott folyamat, de UV besugárzás hatására – amely a π kötés egyik elektronját a π^* lazító orbitálra emeli fel, vagyis tulajdonképpen egy biradikális hoz létre – megvalósítható.

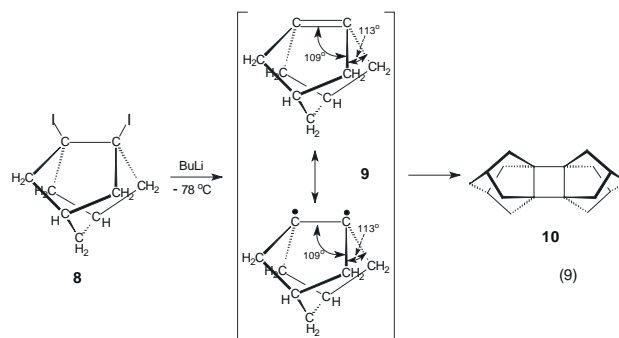
A kísérletek szerint a butadién könnyen reagál a gyémánt {100} felületével és az infravörös spektrum szerint sp^3 hibridizációs CH_2 csoportok alakulnak ki, ami a szabályos [4+2] cikloaddíciós reakciót, vagyis a két karbénés szénatom közötti kölcsönhatás „szabályos” σ, π kettős kötés jellegét bizonyítja (7. reakcióegyenlet). Ciklopenténnel is lejátszódik az addíció, ennek a reakciónak hozama azonban jóval kisebb. Mivel a megkötött ciklopentén 300 °C-on sem távozik a felületről, ennek ellenére egyértelműen kémiai és nem fizikai „adszorpcióról” van szó, vagyis ugyanennek a kölcsönhatásnak σ -kötés + biradikális jellege mellett szolgáltat bizonyítékot^{45,46} (8. reakcióegyenlet). Elméleti számítások szerint az etén reakciója az {100} felülettel szintén a biradikális mechanizmus szerint játszódik le⁴⁷.



15. Ábra. A gyémánt reakciója butadiénnel és ciklopenténnel az {100} felületen

Ismét a klasszikus szerves kémiából véve az analógiát, a gyémánt {100} lapjain lévő karbénés szénatomok közötti kölcsönhatás kettős természetét mezomer határformákkal is ábrázolhatjuk, amint azt a 15. ÁBRÁN is tettem. Ehhez még azt kell hozzáfűzni, hogy az előbbieken ismertetett kísérletek eredményei szerint a tényleges elektronszerkezet ebben az esetben feltehetően a kettőskötéses elrendeződéshez áll közelebb.

A gyémánt {100} felületéhez legközelebb álló szerves kémiai molekuláris analógiát a (9) triciklusos nonénben (triciklo[3.3.1.0^{3,7}]non-3(7)-én, C_9H_{12}) találhatnánk meg. Mivel azonban ebben a vegyületben a C,C kettős kötéssel összekapcsolt szénatomok gyakorlatilag tetraédes vegyértékszögekre kényszerülnek, a „gyűrűfeszültség” olyan nagy, hogy a vegyület nem stabilis. Az alább ábrázolt szerkezet (9) is csak elméleti számítások eredménye⁴⁸. A megfelelő dijódzármaszarmazék (8) a jódot BuLi-mal -78 °C-on elvonva a várt (9) helyett [2+2] cikloaddíció révén azonnal a dimer (10) ciklobutánszarmazék keletkezik⁴⁹ (9. reakcióegyenlet):



Ez a szerkezetileg analóg szénhidrogén molekula tehát – szemben az {100} gyémántfelülettel – elsősorban biradikális elektronszerkezetűnek tekinthető.

6. Összefoglalás

Az előző fejezetekben összefoglalt kísérleti tapasztalatok alapján egyértelműen megállapíthattuk, hogy a szilárd kristályos gyémánt felületének kémiája igencsak eltér más kristályos anyagok felületének kémiájától. A különbség lényege ugyanaz, mint ami a szénvegyületek kémiáját a szervesetlen vegyületek többségének kémiájától oly markánsan megkülönbözteti: ez a kémia a kovalens kötések kémiája.

A gyémánt szilárd – de akár makromolekulárisnak is nevezhető – mivolta természetesen eredményez bizonyos eltéréseket a klasszikus molekuláris szerves kémiához képest, ezek az eltérések azonban kevésbé minőségek, inkább csak mennyiségek. Bizonyosra vehető, hogy a nagy felülettel rendelkező, apró szintetikus gyémántok ma már viszonylag könnyű elérhetősége ennek a kutatási területnek erőteljes fellendülését fogja magával hozni és gyakorlati alkalmazásai a mindennapjainkba is utat találnak maguknak.

Hivatkozások

1. [http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/diamond_\(industrial\)/diamond_\(industrial\)_table06.html](http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/diamond_(industrial)/diamond_(industrial)_table06.html)
2. Matsumoto, S.; Sato, Y.; Tsutsumi, M.; Setaka, M. *J. Mater. Sci.* **1982**, 17, 3106-3112.
3. Kamo, N.; Sato, Y.; Matsumoto, S.; Setaka, N. *J. Cryst. Growth* **1983**, 62, 642-644.
4. <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/gustavothesis/chapter2.htm>
5. Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. *Az elemek kémiája*, Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest, **1999**.

6. www.mse.arizona.edu/classes/mse222/1997_diamond/habit.htm
7. <http://en.wikipedia.org/wiki/Kimberlite>
8. Evans, S. *Surface Properties of Diamonds in Field*, J. E. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press, NY, **1992**, pp. 181-214.
9. <http://www.earthsci.org/mindep/diamond/orepro.html>
10. Shergold, H. L.; Hartley, C. J. *J. Miner. Process.* **1982**, *9*, 219-233.
11. Maier, F.; Riedel, M.; Mantel, B.; Ristein, J.; Ley, L. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 3472-3475.
12. Williams, O. A.; Jackman, R. B. *Semicond. Sci. Technol.* **2003**, *18*, S34-S40.
13. Ristein, J.; Riedel, M.; Ley, L. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, E315-E321.
14. http://windsor-ltd.co.uk/products/sensors/sensor_boronpage.asp
15. Wadawski, B. J.; Pierce, D. T.; Swanson, N.; Colotta, R. J. *J. Vacuum Sci. Techn.* **1982**, *21*, 368-370.
16. Pandey, K. C. *Phys. Rev. B* **1982**, *25*, 4338-4341.
17. Petukhov, A. V.; Passerone, D.; Ercolessi, F.; Tosatti, E.; Fasolino, A. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 10590-10593.
18. <http://tph.tuwien.ac.at/~kern/diss/node18.html>
19. Alfonso, D.; Drabold, D.; Ulloa, S. *J. Phys.- Condensed Matter* **1996**, *8*, 641-647.
20. Walch, S. P.; Goddard, W. A.; Cagin, T., www.foresight.org/Conferences/MNT6/Papers/Walch/index.html
21. Raty, J. Y.; Galli, G.; Bostedt, C.; van Buuren, T. W.; Terminello, T. *J. Phys. Rev. Lett.* **2003**, Art. No. 037401.
22. Ando, T.; Yamamoto, K.; Ishii, M.; Kamo, M.; Sato, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3635-3640.
23. Tsubota, T.; Ida, S.; Hirabayashi, O.; Nagaoka, S.; Nagayama, S.; Nagata, M.; Matsumoto, Y. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2002**, *110*, 904-910.
24. Zheng, J. C.; Xie, X. N.; Wee, A. T. S.; Loh, K. P. *Diamond Rel. Mater.* **2001**, *10*, 500-505.
25. John, P.; Polwart, N.; Troupe, C. E.; Wilson, J. I. B. *Diamond Rel. Mater.* **2002**, *11*, 861-866.
26. Susuki, T.; Takeda, K.; Honsho, T.; Ikenaga, N., <http://icc2004.catalyse.cnrs.fr/CDROM/P1-438.pdf>
27. Gutman, D. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *23*, 375-380.
28. Ando, T.; Yamamoto, K.; Sato, Y.; Kamo, M.; Matsuzawa, M.; Takamatsu, Y.; Kawasaki, S.; Okino, F.; Tonhara, H. *Diamond Rel. Mater.* **1996**, *5*, 1021-1025.
29. Kealey, C. P.; Klapötke, T. M.; McComb, D. W.; Robertson, M. I.; Winfield, J. M. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 879-886.
30. Liu, Y.; Gu, Z. N.; Margrave, J. L.; Khabeshesku, V. N. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3924-3930.
31. Ando, T.; Nishitani, G.; Rawles, R. E.; Yamamoto, K.; Kamo, M.; Sato, Y. *Diamond Rel. Mater.* **1996**, *5*, 1136-1142.
32. Sotowa, K.; Amamoto, T.; Sobana, A.; Kusakabe, K.; Imato, T. *Diamond Rel. Mater.* **2004**, *13*, 145-150.
33. www.diamondtutorials.com/articles/diamonds.tutorials/127/Treated_Diamonds.html
34. Tsubota, T.; Hirabayashi, O.; Ida, S.; Nagaoka, S.; Nagata, M.; Matsumoto, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 806-811.
35. Ida, S.; Tsubota, T.; Hirabayashi, O.; Nagata, M.; Matsumoto, Y.; Fujishima, A. *Diamond Rel. Mater.* **2003**, *12*, 601-605.
36. Tsubota, T.; Ida, S.; Hirabayashi, O.; Nagaoka, S.; Nagata, M.; Matsumoto, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3881-3886.
37. Ida, S.; Tsubota, T.; Tani, S.; Nagata, M.; Matsumoto, Y. *Langmuir* **2003**, *19*, 9693-9698.
38. Yang, W. S.; Auciello, O.; Butler, J. E.; Cai, W.; Carlisle, J. A.; Gerbi, J.; Gruen, D. M.; Knickerbocker, T.; Lasseter, T. L.; Russell, J. N.; Smith, L. N.; Hamers, R. J. *Nature Materials* **2002**, *1*, 253-257.
39. Knickerbocker, T.; Strother, T.; Schwartz, M. P.; Russell, J. N.; Butler, J.; Smith, L. M.; Hamers, R. J. *Langmuir* **2003**, *19*, 1938-1942.
40. Härtl, A.; Schmich, E.; Garrido, J. A.; Hernando, J.; Catharino, S. C. R.; Walter, S.; Feulner, P.; Kromke, A.; Steinmüller, D.; Stutzmann, M. *Nature Materials* **2002**, *3*, 736-742.
41. Strother, T.; Knickerbocker, T.; Russell, J. N.; Butler, J. E.; Smith, L. M.; Hamers, R. J. *Langmuir* **2002**, *18*, 968-971.
42. Ida, S.; Tsubota, T.; Nagata, M.; Matsumoto, Y.; Uehara, M.; Hojo, J. *Hyomen Gijutsu* **2003**, *54*, 764.
43. Delabouglise, D.; Marcus, B.; Mermoux, M.; Bouvier, P.; Chane-Tune, J.; Petit, J. P.; Mailley, P.; Livache, T. *Chem. Commun.* **2003**, 2698-2699.
44. Laikhtman, A.; Lafosse, A.; Le Coat, Y.; Azria, R.; Hoffman, A. *Surface Sci.* **2004**, *551*, 99-105.
45. Russell, J. N.; Butler, J. E.; Wang, G. T.; Bent, S. F.; Hovis, J. S.; Hamers, R. J.; D'Evelyn, M. P. *Mater. Chem. Phys.* **2001**, *72*, 147-151.
46. D'Evelyn, M. P.; Russell, J. N.; Butler, J. E.; Wang, G. T.; Bent, S. F.; Hovis, J. S.; Hamer, R. J.: www.crd.ge.com/cooltechnologies/pdf/2001crd004.pdf
47. Lu, X.; Zhu, M. P.; Wang, X. L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7359-7362.
48. Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4710-4718.
49. Renzoni, G. E.; Yin, T. K.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7121-7122.

Organic chemistry of diamond surfaces

Diamond is the hardest natural material, has the highest thermal conductivity, is transparent over a very wide wavelength range, is one of the least compressible and is inert to most chemical reagents at room temperature. With these remarkable properties, diamond has sometimes been referred to as „the best natural material”. Unfortunately, natural diamond is a very rare mineral and its high pressure-high temperature synthesis is a very difficult technology. Diamond is therefore a very expensive material and this has made it very difficult to exploit its favourable properties. The chemical vapour deposition technique of diamond synthesis

– developed in the 1980s and 90s – has opened a relatively simple, reproducible and cheap way to prepare microcrystalline diamond layers. These diamond layers have a relatively large surface/mass ratio and this fact has initiated an intensive research to elucidate the chemistry of diamond surfaces.

The experimental results show, that the chemistry of diamond surfaces can be regarded as a special field of organic chemistry. The paper gives an overview of the characteristic reactions observed on pure, on hydrogen-covered and on oxidized diamond surfaces. According to experience, these reactions follow the rules of molecular organic chemistry with only minor deviations.

Királis koronaéterek

HUSZTHY Péter ^{a*}, BAKÓ Péter ^b, MAKÓ Attila ^b és TŐKE László ^b

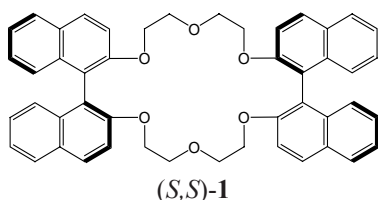
^a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia Tanszék, Szt. Gellért tér 4, 1111 Budapest

^b Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémiai Technológia Tanszék, Műegyetem rkp. 3, H-1521 Pf. 91, Budapest.

1. Bevezetés

A molekuláris felismerés minden bizonnyal egyik legérdekesebb fajtája az enantiomer-felismerés, mely gyakran előforduló jelenség az élő természetben. Példaként említhetjük az egyféle konfigurációjú aminosavak és cukrok beépülését és lebomlását a metabolizmus során. Enantiomer-felismerésre azonban nemcsak az élő természet makromolekulái képesek, hanem ez a jelenség viszonylag egyszerű szintetikus királis receptorokkal is kiváltható. Ezek közül a legfontosabbak közé tartoznak a királis koronaéterek. Ennek igen nagy gyakorlati jelentősége van, hiszen lehetőséget teremt bizonyos racém vegyületek antipódjainak szétválasztására (rezolválás). Másrészt a királis koronaéterek egyes reakciókban enantioszelektív fázistranszfer katalizátorként működve aszimmetrikus indukciót generálhatnak, és ilyenkor a reakcióban már eleve nem racém elegy keletkezik, hanem valamelyik enantiomer feleslegben, esetleg tisztán. Az enantiomertiszta termékek (gyógyszerek, növényvédőszer, élelmiszerek, vitaminok, illatszerek stb.) előállításának legkorszerűbb és leggazdaságosabb formája az enantioszelektív katalízis, ezért van nagy jelentősége ezeknek a kutatásoknak.

Az enantiomer-megkülönböztető képesség (enantioszelektivitás) azon alapszik, hogy egy királis molekula eltérő kölcsönhatásba lép egy másik királis molekula két enantiomerjével. Ez az eltérés megnyilvánulhat a gazdamolekula és a vendégmolekula között létrejött komplexek stabilitásában (termodinamikai kontroll), a komplexképződés sebességében, ill. a már kialakult komplexek disszociációjának sebességében (kinetikus kontroll). Cram és munkatársai több mint harminc évvel ezelőtt számoltak be az első szintetikus királis makrociklus, az (S,S)-bisz(binaftil)-22-korona-6 éter [(S,S)-1, ld. 1. ábra] előállításáról¹.



1. Ábra. Az (S,S)-bisz(binaftil)-22-korona-6 éter szerkezete

Néhány évvel később az (S,S)-1 ligandum (R)-, ill. (S)-fenilglicin-metilészter hidrogén-hexafluoro-foszfáttal képzett diasztereomer komplexek stabilitási viszonyait is megvizsgálták. Az amerikai kutatók megállapították, hogy az (S,S)-1 ligandum – (S)-ammóniumsó diasztereomer

komplex (az ún. homokirális komplex) a stabilisabb, mert azt a ligandum alternáló oxigénatomjai és a só ammóniumprotonjai között kialakult hárompontos hidrogénkötés mellett az észterkarbonil csoport és a naftalingyűrű közötti intermolekuláris π - π kölcsönhatás is stabilizálja. Ugyanakkor ennél a stabilisabb, homokirális komplexnél nem lép fel a naftalin- és a benzolgyűrűk között szterikus feszültség, ami a kevésbé stabilis heterokirális komplex esetében fennáll².

Cramnak és munkatársainak 1973-ban megjelent úttörő jelentőségű publikációja¹ óta nagyszámú királis koronaétert állítottak elő és intenzíven tanulmányozták azok enantioszelektív komplexképzését protonált primer aminok enantiomerjeivel szemben. Az 1997-ig végzett ezirányú kutatásokat egy kiváló mű foglalja össze³.

Az azóta megjelent publikációkat elemezve megállapíthatjuk, hogy a következő szerkezeti egységeket tartalmazó királis koronaéterek terén értek el figyelemreméltó eredményeket:

- binaftil egységet tartalmazó koronaéterek
- borkósavból és származékaiból levezethető koronaéterek
- aminosavakból, aminokból és származékaiból levezethető koronaéterek
- szénhidrát alapú koronaéterek
- fenolszármazékokat tartalmazó koronaéterek
- heterociklus egységet hordozó koronaéterek.

A nagy enantioszelektivitással rendelkező makrociklusokat igyekeznek immobilizálni (szilárd fázishoz kötni). Többféle módszert dolgoztak ki a szilikagélhez történő kapcsolásra, melyet azután királis állófázisként lehet alkalmazni oszlopkromatográfiában, HPLC vizsgálatban, különböző szerves, protonált, racém primer és szekunder aminok enantio-merjeinek elválasztására⁴.

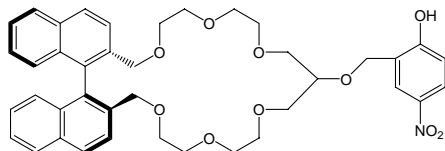
Ilyen módon például sikeresen reszolváltak különböző aminosavszármazékokat, α -(1-naftil)etil-amint, ill. α -feniletil-amint (hidrogén-perklorát sóik formájában)⁵.

A királis koronaéterek másik felhasználási területe az enantioszelektív szintézisekben valósul meg. A vegyületeket királis fázistranszfer katalizátorként alkalmazzák olyan reakciókban, ahol optikailag aktív termékek keletkezhetnek. Ha a királis koronaéter katalizátor képes aszimmetrikus indukciót kifejteni, akkor a reakcióban nem racém elegy keletkezik, hanem valamelyik enantiomer feleslegben vagy tisztán. Szénhidrátokból felépülő makrociklusokkal több reakciót sikerült megvalósítani jó enantioszelektivitással (80-95 % enantiomer felesleg)^{6,7}.

* Telefon: 463-1071; fax: 463-3297; e-mail: huszthy@mail.bme.hu

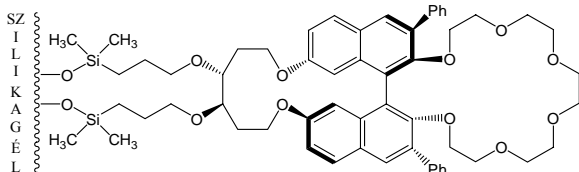
2. Binaftil egységet tartalmazó koronaéterek

Tsubaki és munkatársai a kereskedelemből is könnyen beszerezhető (*S*)-binaftolból kiindulva állították elő az (*S*)-**2** enantiomertiszta királis koronaétert (ld. 2. ábra), amely a spektrofotometriás (UV-látható) titrálások mérések alapján figyelemreméltó enantioszelektivitást mutatott fenilglicinol és fenilalaninol enantiomerjeivel szemben⁸.



2. Ábra. Az (*S*)-**2** lariat éter típusú kromogén ligandum szerkezete

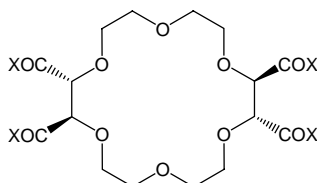
Hyun és munkatársai két fenilcsoporttal szubsztituált (*R*)-binaftol egységet tartalmazó koronaétert rögzítettek kovalens kötésekkel HPLC minőségű szilikagélhez és az így kapott nagy enantiomertisztaságú királis állófázison [(*R*)-CSP-**3**, ld. 3. ábra] nagyszámú racém protonált primer amint, aminoalkoholt és α -amino-oxovegyületet rezolváltak. Az utóbbi kutatók azt is kimutatták, hogy az (*R*)-CSP-**3** hatékonyságát jelentősen befolyásolja a vizes mozgófázisban lévő szerves anyag, sav és kation minősége, ill. mennyisége, valamint az oszlop hőmérséklete⁹.



3. Ábra. Az (*R*)-CSP-**3** szerkezete

3. Borkósavból és származékaiból levezethető koronaéterek

A borkósavból előállítható (2*R*,3*R*,11*R*,12*R*)-(+)-1,4,7,10,13,16-hexaoxaciklooktadekán-2,3,11,12-tetrakarbonsav [(*R,R,R,R*)-**4** (ld. 4. ábra)] és származékai már korábban is jelentős szerepet kaptak a királis primer aminok enantiomer-felismerését illetően³.



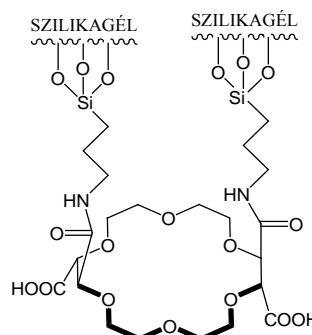
(*R,R,R,R*)-**4**: X = OH
(*R,R,R,R*)-**5**: X = NHCH₃

4. Ábra. Az (*R,R,R,R*)-**4** és (*R,R,R,R*)-**5** szerkezete

Kuhn egy 1999-ben megjelent összefoglaló művében arról számolt be, hogy az (*R,R,R,R*)-**4** ligandum kitűnő szelektor racém primer aminok enantiomerjeinek elválasztására kapilláris elektroforetikus körülmények között¹⁰. *Wenzel*

és munkatársai egy tavaly megjelent közleményükben kimutatták, hogy mind az (*R,R,R,R*)-**4** tetrakarbonsav, mind annak tetra-*N*-metil-amidja [(*R,R,R,R*)-**5**, ld. 4. ábra] igen hasznos és hatékony királis „shift”-reagens, amelyekkel primer aminok, ill. azok protonált formáinak az enantiomer-összetétele, különösen itterbium(III)-nitrát jelenlétében, jól meghatározható¹¹.

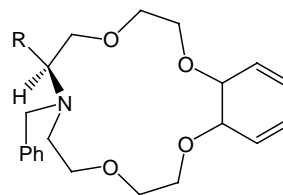
Hyun egy tavaly előtt megjelent összefoglaló munkában arról is beszámolt, hogy az (*R,R,R,R*)-**4** tetrakarbonsav dianhidridjét aminopropil-szilikagéllel kezelve az (*R,R,R,R*)-CSP-**6** (ld. 5. ábra) királis állófázis állítható elő, mely segítségével racém primer és szekunder aminok egyaránt rezolválható⁴.



5. Ábra. Az (*R,R,R,R*)-CSP-**6** szerkezete

4. Aminosavakból, aminokból és származékaikból levezethető egységet tartalmazó koronaéterek

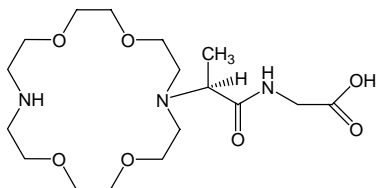
Turkut és munkatársai tavaly olyan monoaza-koronaéterek előállításáról számoltak be, amelyeket L-leucinből [(*S*)-**7**, ld. 6. ábra], illetve L-fenilalaninból [(*S*)-**8**, ld. 6. ábra] kiindulva állítottak elő.



6. Ábra. Az (*S*)-**7** (R = *i*Bu) és az (*S*)-**8** (R = CH₂Ph) királis monoaza-koronaéter származékok szerkezete

A szerzők titrálások módszer segítségével UV-látható spektrofotometriai úton meghatározták a fenti enantiomertiszta ligandumok α -(1-naftil)etil-amin hidrogén-perklorát (NEA), ill. α -feniletil-amin hidrogén-perklorát (PEA) enantiomerjeivel képzett komplexek termodinamikai paramétereit (ΔG , ΔH , ΔS) és megadták az enantioszelektivitásokat jellemző K_R/K_S értékeket is. A legnagyobb enantioszelektivitást ($K_R/K_S = 4,76$) a kutatók az (*S*)-**7** királis monoaza koronaéter és PEA enantiomerek esetén kapták. K_R az (*S*)-**7**-(*R*)-PEA, a K_S pedig az (*S*)-**7**-(*S*)-PEA egyébként egymással diasztereomer viszonyban lévő komplexek stabilitási állandóit jelenti. Ebben az esetben tehát a heterokirális komplex a stabilisabb, mint a homokirális társa¹².

Magyar kutatók állították elő L-alaninból és diaza-18-korona-6 éterből kiindulva az (*R*)-**9** ligandumot (ld. 7. ábra), amelyet különböző aminosavak és aminosavészterek királis szelektoraként próbáltak alkalmazni kapilláris elektroforetikus körülmények között.



7. Ábra. Az (*R*)-**9** ligandum szerkezete

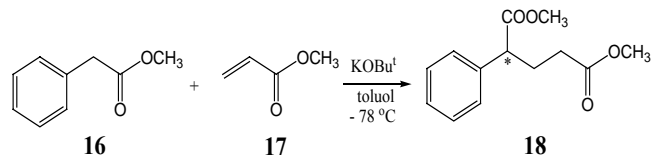
Amennyiben az (*R*)-**9** ligandumot használták csak egyedül, nem figyeltek meg enantiomerszelektivitást, de azt azonban igazolták, hogy amennyiben ciklodextrinekkel együtt alkalmazták (*R*)-**9** makrociklust, előbbiek királis megkülönböztető-képessége jelentősen növekszik¹³.

5. Szénhidrát alapú koronaéterek

Az optikailag aktív koronaéterek speciális csoportját képezik azok a makrociklusok, melyekben a kiralitást szénhidrátok beépítésével biztosítják. A kiindulási monoszacharidok (glükóz, galaktóz stb.) általában olcsók, sok kiralitás-centrumot tartalmaznak és a belőlük nyert koronaéterek egyes fajtái nem, vagy alig mérgezőek. Érdekes megjegyezni, hogy habár nagyon sok szénhidrát alapú makrociklust szintetizáltak a világ különböző kutatóhelyein, gyakorlati felhasználásra csak néhány vegyület volt alkalmas¹⁴.

Biztatón kezd kibontakozni az a kutatómunka, amelyben ezeket a vegyületeket királis fázistranszfer katalizátorként alkalmazzák olyan reakciókban, ahol optikailag aktív termékek keletkezhetnek. A 8. ábrán látható néhány szénhidrátból felépülő enantiomertiszta királis koronaéter,

melyek figyelemreméltó aszimmetrikus indukciót fejtettek ki. A laktóz-egységet tartalmazó 18-korona-6 éter típusú **10** makrociklus a metil-fenilacetát (**16**) és metil-akrilát (**17**) reakciójában (9. ábra) 70 %-os enantiomer felesleget (angol rövidítést átvéve ee %) generált az *S*-antipód javára¹⁵.

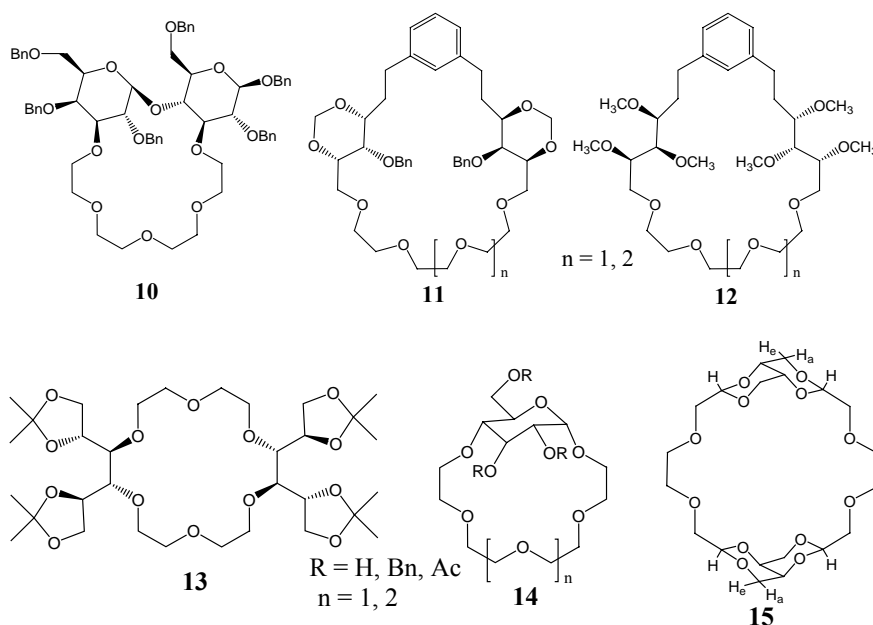


9. Ábra. Metil-fenilacetát és metil-akrilát aszimmetrikus addíciója

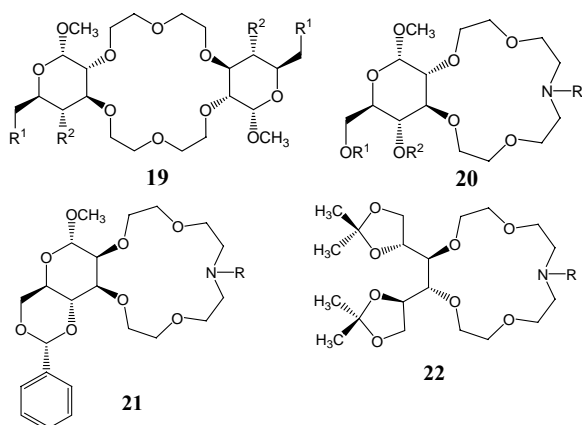
Ugyanebben a reakcióban az L-xilózból felépülő **11** koronaéter 58 %, a D-xilóz-metiléter származék (**12**) 53 %, és az α -D-glükopiranozidot tartalmazó **14** vegyület pedig 63 %-os ee értéket generált^{16,17}. Az 1,2:5,6-izopropilidén-mannitból készült **13** ligandummal egy másik Michael addícióban 71 %-os optikai tisztaságot értek el¹⁸. Stoddart és munkatársai a D-treitolból felépülő 24-korona-8 éter szerkezetű makrociklussal (**15**) racém dialkil-ammonium sókat választottak szét sikeresen¹⁹.

A BME Szerves Kémiai Technológia Tanszéken több évtizede folynak kutatások ebben a témakörben. A 10. ábrán látható néhány, a kutatócsoportban szintetizált molekula, melyek hatásos enantioszelektív katalizátorok voltak bizonyos reakciókban.

Bizonyították, hogy nem csak a szénhidrát fajtája, hanem a cukorrészen függő, valamint a makrogyűrű nitrogénatomján elhelyezkedő szubsztituensek is jelentősen befolyásolják a koronaéter enantioszelektív tulajdonságait. A 10. ábrán feltüntetett két α -D-glükopiranozidot tartalmazó **19** vegyület jelentős aszimmetrikus indukciót fejtett ki a korábban említett Michael addícióban (9. ábra), maximális optikai tisztaságot (84 % ee) az $R^1 = R^2 = \text{OBu}$ helyettesítők esetében adott²⁰.

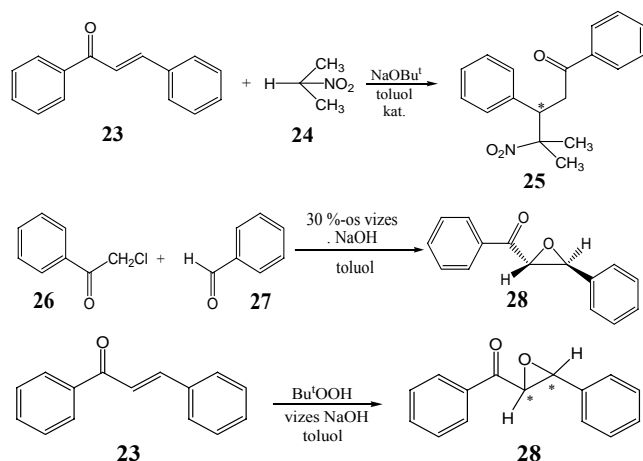


8. Ábra. Szénhidrátból felépülő enantiomertiszta királis koronaéterek



10. Ábra. Monoszacharidokból felépülő enantioszelektív koronaéter-katalizátorok

Az egy α -D-glükopiranozidból felépülő **20**, az α -D-mannopiranozidból szintetizált **21** és a védett mannitot tartalmazó **22** 15-korona-5 éter típusú vegyületek több reakcióban is képesek voltak aszimmetrikus indukciót generálni. Ezek közül hármat mutatunk be a 11. ábrán.



11. Ábra. Monoszacharidokból felépülő koronaéterekkel katalizált enantioszelektív reakciók

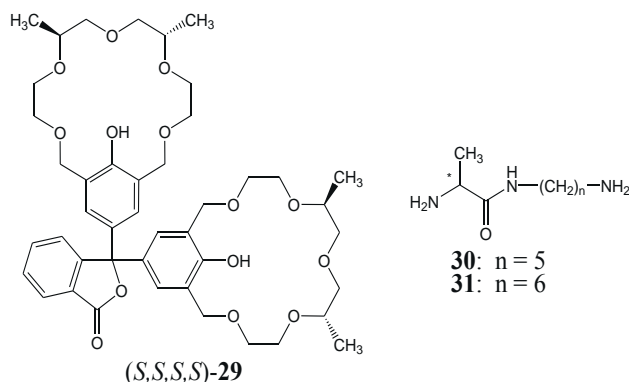
A 2-nitropropán (**24**) kalkonra (**23**) történő, szilárd-folyadék rendszerben végzett addíciójában a glükóz-tartalmú **20** katalizátor jelenlétében ($R^1 = R^2 = \text{Bu}$, $R = \text{H}$) 90 % felesleggel keletkezett a **25** Michael addukt (+)-R enantiomerje²¹, de maximális 95 % ee értéket $R^1 = R^2 = \text{benzilidén}$, és $R = (\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ szubsztituensekkel érték el²². Érdekes, hogy a mannózból felépülő **21** alkalmazásával ($R = (\text{CH}_2)_3\text{OH}$) 85 %-os optikai tisztasággal kapták a **25** termék ellentétes, (-)-S antipódját. Tehát a cukorrész konfigurációjával irányítani lehet a megfelelő enantiomer keletkezését.

Az α -klór-acetofenon (**26**) és benzaldehid (**27**) Darzens kondenzációját 30 perc alatt 72 % enantiomerfelesleggel sikerült megvalósítani, folyadék-folyadék rendszerben (toluol – 30%-os vizes NaOH, 10 °C-on), a **20** makrociklus jelenlétében ($R^1 = R^2 = \text{benzilidén}$, $R = (\text{CH}_2)_3\text{OH}$)⁶.

Gyakorlati szempontból talán a legfontosabb reakció az α,β -telítetlen ketonok aszimmetrikus epoxidációjára. A kalkon (**23**) (és rokonvegyületeinek) telítetlen kötését terc-butil-hidroxidokkal oxidálták kétfázisú rendszerben (toluol–20%-os vizes NaOH), amikor is a királis transz-epoxi-ketont (**28**) kapták. A glükóz-alapú **20** katalizátor ($R^1 = R^2 = \text{benzilidén}$, $R = (\text{CH}_2)_3\text{OH}$) 5 °C-on, 1 óra alatt, 92 % enantiomer tisztaságú (-)-2*R*,3*S* terméket eredményezett, míg a mannózból felépülő változat (**21**, $R = (\text{CH}_2)_3\text{OH}$) 85 % ee értékkel a (+)-2*S*,3*R* antipódot preferálta⁷. A mannitból felépülő **22** makrociklusok ($R = \text{H}$, hidroxialkil, stb.) minden reakcióban szerényebb aszimmetrikus indukciót váltanak ki (50-60 % ee)⁶.

6. Fenolszármazékokat tartalmazó koronaéterek

Tsubaki és munkatársai olyan fenoltalein alapú királis bisz-koronaétert szintetizáltak, amelyben a fenoltalein két fenol egységét poliéter típusú makrogyűrűbe zárták [(*S,S,S,S*)-**29**, ld. 12. ábra]. Ez a ligandum szemmel is jól látható enantioszelektivitást mutatott a **30** és **31** alaninszármazékok (ld. 12. ábra) esetében, *N*-etilpiperidin bázist is alkalmazva. A szerzők az egyes diasztereoomer komplexek stabilitási állandóiból (K_R a heterokirális, K_S pedig a homokirális komplex stabilitási állandója) spektrofotometriás úton meghatározták az enantioszelektivitás mértékére jellemző K_R/K_S értékeket²³.



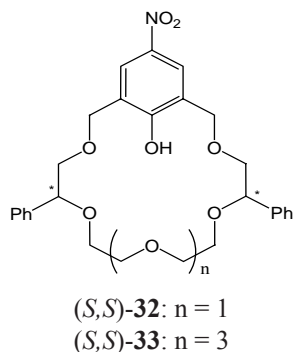
12. Ábra. Az (*S,S,S,S*)-**29** gazdamolekula, ill. **30** és **31** vendégmolekula szerkezete

Hirose és munkatársai olyan fenol egységet tartalmazó királis makrociklusokat állítottak elő [(*S,S*)-**32** és (*S,S*)-**33**, ld. 13. ábra], amelyek királis szekunder aminokkal szemben (pl. *N*- α -dimetilbenzil-amin, propranolol) mutattak enantioszelektivitást. Erre csak igen kevés példát találhatunk a szakirodalomban. A kutatók az enantioszelektivitásra jellemző K_R/K_S értékeket ¹H-NMR spektroszkópiával határozták meg és igazolták, hogy az (*S,S*)-**33** pszeudo-24-korona-8 éter típusú királis makrociklus kitűnő enantioszelektivitást mutatott a fenti szekunder aminok esetében²⁴.

7. Heterociklus egységet tartalmazó koronaéterek

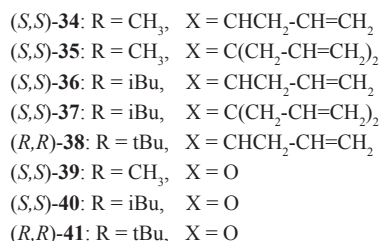
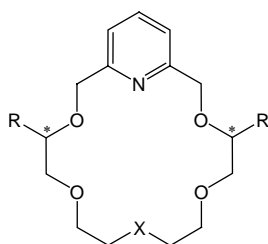
Magyar kutatók számoltak be olyan piridin egységet tartalmazó enantiomertiszta királis koronaéterekről,

amelyek makrogyűrűjéhez a piridin egységtől távol egy, ill. kettő allilcsoport kapcsolódik [(*S,S*)-**34**-(*R,R*)-**38**, ld. 14. ábra]. Titrációs $^1\text{H-NMR}$ módszert alkalmazva a kutatók



13. Ábra. Az (*S,S*)-**32** és (*S,S*)-**33** gazdamolekulák szerkezete

megállapították, hogy a NEA-tal szemben mutatott enantio-szelektivitás az egy allilcsoportot tartalmazó makrociklusok [(*S,S*)-**34**, (*S,S*)-**36** és (*R,R*)-**38**] esetén kissé, míg a két allilcsoportot tartalmazóknál [(*S,S*)-**35** és (*S,S*)-**37**] viszont nagymértékben csökken, az allilcsoportot egyáltalán nem tartalmazó analóg ligandumokhoz [(*S,S*)-**39**-(*R,R*)-**41**] képest.



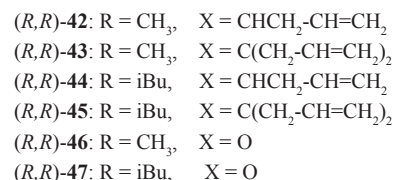
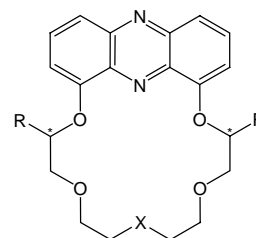
14. Ábra. Piridin egységet tartalmazó enantiomertiszta makrociklusok szerkezete

Az allilcsoporttal rendelkező makrociklusokat azért állították elő, hogy azokat a már jól bevált módszerek alkalmazásával kovalens kötással szilikagélhez rögzítsék^{5a}, és az így kapott királis állófázisok segítségével racém protonált primer aminokat rezolváljanak²⁵.

Hasonló megfontolások alapján állították elő szintén magyar kutatók a fenazin egységet tartalmazó analóg [(*R,R*)-**42**-(*R,R*)-**45**, ld. 15. ábra] makrociklusokat.

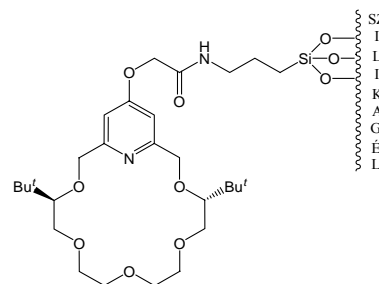
A cirkuláris dikroizmus (CD) spektroszkópiával végzett vizsgálatok itt is azt mutatták, hogy a NEA-tal szemben mutatott enantioszelektivitás az egy allilcsoportot tartalmazó ligandumok [(*R,R*)-**42** és (*R,R*)-**44**] esetén kissé, míg a két allilcsoportot tartalmazóknál [(*R,R*)-**43** és (*R,R*)-**45**] nagymértékben csökken az allilcsoportot egyáltalán

nem tartalmazó makrociklusokéhoz [(*R,R*)-**46** és (*R,R*)-**47**] képest²⁶.

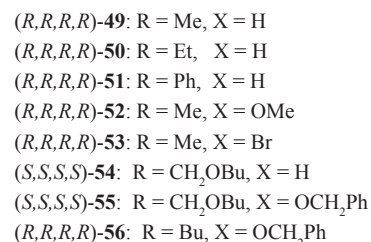
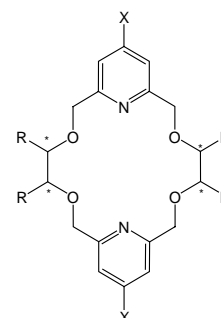


15. Ábra. Fenazin egységet tartalmazó enantiomertiszta makrociklusok szerkezete

Horváth és munkatársai 2000-ben arról számoltak be, hogy egy a királiscentrumokon terc-butilcsoportokat tartalmazó piridino-18-korona-6 éter típusú ligandumot kovalens kötésekkel HPLC minőségű szilikagélhez rögzítettek és az így kapott királis állófázison [(*R,R*)-CSP-**48**, ld. 16. ábra] racém NEA-ot és PEA-ot rezolváltak HPLC körülmények között^{5b}.



16. Ábra. Az (*R,R*)-CSP-**48** szerkezete



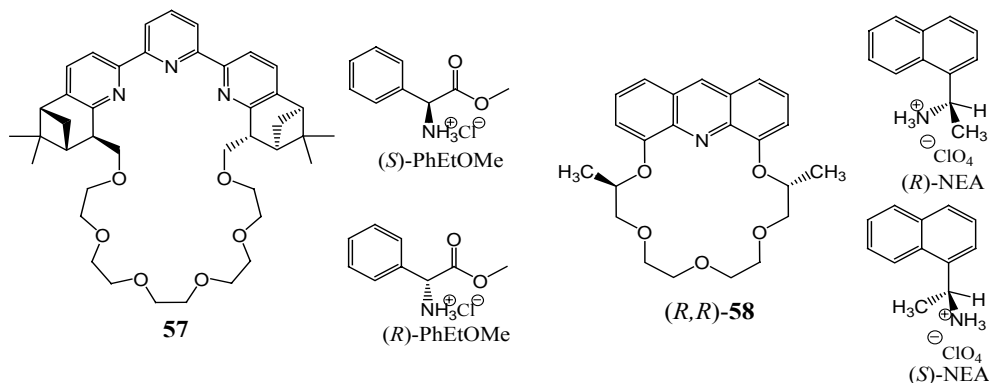
17. Ábra. Enantiomertiszta bisz-piridino makrociklusok szerkezete

Az utóbbi években japán, ill. magyar kutatók két piridin egységet és a kiralitáscentrumokon négy szubsztituenst tartalmazó makrociklusokat is előállítottak [(*R,R,R,R*)-**49**-(*R,R,R,R*)-**56**, ld. 17. ábra].

A japán kutatók az (*R,R,R,R*)-**49**-(*R,R,R,R*)-**53** makrociklusokat a többlépéses szintézisút után előállított közvetlen prekursorokból 1+1 típusú ciklizációs reakciók segítségével kapták²⁷, míg a magyarok a szintén többlépéses reakciók után nyert közvetlen prekursorokból 2+2 típusú makrociklizációval állították elő az (*R,R,R,R*)-**49** és az (*S,S,S,S*)-**54**-(*R,R,R,R*)-**56** ligandumokat²⁸. A japán

kutatók azt is kimutatták, hogy az (*R,R,R,R*)-**49**-(*R,R,R,R*)-**53** ligandumok igen hatásos katalizátorok ritkaföldfémekkel kiváltott aszimmetrikus aldol reakciókban²⁷.

Két példa az enantiomer megkülönböztetés fluoreszcens kimutatására: az **57** terpiridin-részt tartalmazó makrociklus a szerves primer ammóniumsók erős kelátképző liganduma, amit kromofor tulajdonságának változása érzékenyen jelez. Nagyon jó enantioszelektivitást értek el vele a protonált α -fenilglicin-metilészter (PhEtOMe) enantiomer-jeinek megkülönböztetésében, $K_S/K_R = 3,8$ ²⁹.



18. Ábra. Királis megkülönböztetésre képes fluoreszcens ligandumok

Szintén érdekes tulajdonságú az (*R,R*)-**58** lumineszcens makrociklus, mely kiválóan megkülönbözteti az α -(1-naftil)etil-ammonium kation enantiomerjeit és ezt a lumineszcencia változásával jelzi, ami az akridin és naftalin gyűrűk π - π kölcsönhatásával magyarázható³⁰.

Köszönetnyilvánítás

Munkánkat az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA: T 038393 és T 042514) támogatásával végeztük.

Hivatkozások

- Kyba, E. P.; Koga, L. R.; Sousa, L. R.; Siegel, H. G.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2692.
- Kyba, E. P.; Timko, J. M.; Kaplan, L. J.; de Jong, F.; Gokel, G. W.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4555.
- Zhang, X. X.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3313.
- Hyun, M. H. *J. Sep. Sci.* **2003**, *26*, 242.
- (a) Köntös, Z.; Huszthy, P.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2087. (b) Horváth, Gy.; Huszthy, P.; Szarvas, Sz.; Szokán, Gy.; Redd, J. T.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3576. (c) Köntös, Z.; Huszthy, P.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M. *Enantiomer* **2000**, *5*, 561.
- Bakó, P.; Czinege, E.; Bakó, T.; Czugler, M.; Tőke, L. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4539.
- Bakó, P.; Bakó, T.; Mészáros, A.; Keglevich, Gy.; Szöllősy, Á.; Bodor, S.; Makó, A.; Tőke, L. *Synlett* **2004**, 643.
- Tsubaki, K.; Tanaka, H.; Kinoshita, T.; Fujii, K. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1679.
- Hyun, M. H.; Han, S. C.; Lipshutz, B. H.; Shih, Y. J.; Welch, C. J. *J. Chromatogr. A* **2002**, *75*, 959.
- Kuhn, R. *Electrophoresis* **1999**, *20*, 2605.
- Wenzel, T. J.; Freeman, B. E.; Sek, D. C.; Zopf, J. J.; Nakamura, T.; Yongzhu, J.; Hirose, K.; Tobe, T. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *378*, 1536.
- Turqut, Y.; Sahin, E.; Togrul, M.; Hosgören, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 1583.
- Irányi, T.; Pál, K.; Lázár, I.; Massart, D. L.; Hexden, Y. V. *J. Chromatogr. A* **2004**, *325*, 1028.
- Stoddart, J. F. *Top. Stereochem.* **1987**, *17*, 207.
- Alonso-López, M.; Jimenez-Barbero, J.; Martin-Lomas, M.; Penadés, S. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1535.
- Van Maarschalkerwaart, D. A. H.; Willard, N. P.; Pandit, U. K. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8825.
- Kanakamma, P. P.; Mani, N. S.; Maitra, U.; Nair, V. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2339.
- Aoki, S.; Sasaki, S.; Koga, K. *Heterocycles* **1992**, *33*, 493.
- Fuchs, B.; Nelson, A.; Star, A.; Stoddart, J. F.; Vidal, S. *Angew. Chem.* **2003**, *42*, 4220.
- Tőke, L.; Bakó, P.; Keserű, M. Gy.; Albert, M.; Fenichel, L. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 213.
- Bakó, P.; Kiss, T.; Tőke, L. *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 7259.
- Novák, T.; Tatai, J.; Bakó, P.; Czugler, M.; Keglevich, Gy.; Tőke, L. *Synlett* **2001**, 424.
- Tsubaki, K.; Nuruzzaman, M.; Kusumoto, T.; Hayashi, N.; Bin-Gui, W.; Fuji, K. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4071.
- Hirose, K.; Fujiwara, A.; Matsunaga, K.; Aoki, N.; Tobe, Y. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 8539.
- Samu, E.; Huszthy, P.; Horváth, Gy.; Szöllősy, Á.; Neszmélyi, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 3615.
- Samu, E.; Huszthy, P.; Somogyi, L.; Hollósi, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2775.
- Hamada, T.; Manabe, K.; Ishikawa, S.; Nagayama, S.; Shiro, M.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2989.
- Gerencsér, J.; Huszthy, P.; Nógrádi, M. *ARKIVOC* **2004**, VII, 7.
- Wong, W.; Huang, K. H.; Teng, P. F.; Lee, C. S.; Kwong, H. L. *Chem. Commun.* **2004**, 384.
- Prodi, L.; Bolletta, F.; Montalti, M.; Zaccheroni, N.; Huszthy, P.; Samu, E.; Vermes, B. *New. J. Chem.* **2000**, *24*, 781.

Chiral crown ethers

Enantiomeric recognition which is a ubiquitous and essential phenomenon in Nature can be also engineered into relatively simple chiral synthetic molecules such as crown ethers. The first synthetic chiral crown ethers containing bis-binaphthyl units showed appreciable enantiomeric recognition toward chiral protonated primary amines. Chiral crown ethers containing bis-binaphthyl units are still very popular especially in the cases when a chromogenic moiety is attached to the crown ether framework. A few years ago a silica gel-based chiral stationary phase (CSP) containing a phenyl-substituted bis-binaphthyl-20-crown-6 ether selector was also prepared and this CSP was used successfully for the resolution of the enantiomers of chiral protonated primary amines.

Chiral crown ethers derived from tartaric acid are very useful chiral selectors for the resolution of the enantiomers of chiral protonated primary amines in both liquid chromatography and capillary electrophoresis.

Derivatives of amino acids have been incorporated into or attached to some crown ether frameworks and the ligands so obtained have shown high enantioselectivity toward chiral protonated primary amines.

Some monosaccharide-based chiral macrocycles proved to be very effective enantioselective catalysts in certain reactions. A few monoaza-15-crown-5 lariat ethers synthesized from D-glucose and D-mannose generated significant asymmetric induction as phase transfer catalysts in the epoxidation of chalcones (80 -92 % ee), in some Michael addition reactions (85-95 % ee) and in a Darzens condensation (72 % ee) in solid-liquid and liquid-liquid

phases, respectively. It was demonstrated that the magnitude of the asymmetric induction of these monosaccharide-based chiral crown ethers depended significantly not only on the type of the sugar units, but also on the substituents attached to the macrocycle frameworks.

Substituted phenol units incorporated into chiral crown ether frameworks have made possible to monitor enantiodiscrimination by spectrophotometry.

Chiral ligands containing pyridine subcyclic unit are notable host molecules for recognizing the enantiomers of chiral protonated primary aralkyl amine guest molecules. For the latter macrocycles the enantiodifferentiation of chiral guests have been studied extensively by NMR, mass and CD spectroscopies, calorimetry, X-ray crystallography and also by electrochemical and chromatographic methods.

Chiral acridino- and phenazino-crown ethers are also excellent candidates for studying enantiomeric recognition of chiral protonated primary aralkyl amines. The latter ligands have two advantageous features comparing to the pyridino-analogues: i) the acridine and phenazine units have more extended π -systems which enhance the attractive π - π interactions with the aromatic moieties of the chiral protonated primary aralkyl amines so they get closer and the steric repulsions in the diastereomeric complexes become greater which cause larger differences in free energies. The latter differences are proportional to enantioselectivities, ii) the acridine and phenazine units are fluorogenic so their enantioselective complexation, beyond the above mentioned methods, can also be studied by the very sensitive fluorescence spectroscopy as well.

Hordozós fém nanorészecskék szabályozott előállítása

HORVÁTH Anita, BECK Andrea, SÁRKÁNY Antal és GUCZI László*

MTA KK Izotópkutató Intézet, Felületkémiai és Katalizátorkutató Osztály, Konkoly Thege M. u. 29-33. 1121 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Napjainkban a modern anyagtudomány felgyorsult fejlődésének lehetünk tanúi. Az űrtechnika, az elektronikai- és félvezető-ipar új típusú anyagokat igényel, melyek különleges mechanikai, optikai, kémiai tulajdonságokkal és különleges elektronszerkezettel rendelkeznek. Így a nanoméretű anyagok vizsgálata is egyre nagyobb szerepet kap, hiszen a néhány száz atomból álló részecskék a tömbfázistól eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek.

A modern anyagtudományban a 100-200 nm-nél kisebb részecskék kiemelt jelentőséggel bírnak, hiszen e határ alatt a részecskeméretből következően különleges fizikai és kémiai tulajdonságok lépnek fel. A néhány nanométeres részecskék rendkívül érzékenyek környezetük változásaira (hőmérséklet, atmoszféra, stb.). A nagy felület/térfogat arány következményeként nagy felületi szabadenergiával rendelkeznek, ezért instabilisak, és a termodinamikai hajtóerő a részecskék aggregációjához vezet. A részecskék összeolvadását, azaz a felületi energia csökkenését korlátozhatjuk, ha a nanoméretű egységeket egymástól viszonylag távol, szilárd felületű hordozóhoz kötjük. A heterogén katalízis az a terület, ahol a nanoméretű anyagok (fémek) hordozón szétoszlatva már tulajdonképpen nagyon régóta használatban vannak. A hordozó felületén diszpergált rendszerint drága fém kis szemcseméretének köszönhetően nagy felületet biztosít a katalitikus folyamatok számára. A kis részecskeméret már magában vagy esetleg a hordozóval kialakított erősebb kapcsolat révén megváltozott katalitikus aktivitáshoz vezethet, amely nagymértékben eltér a tömbi fém viselkedésétől. A nanorészecskék megváltozott katalitikus aktivitása egyrészt a részecskék felületének megnövekedett reaktivitásával, másrészt különleges elektronszerkezeti sajátágaival hozható összefüggésbe¹. A részecskeméret csökkenésével a felületen lévő atomok közvetlen szomszédainak száma egyre csökken, hiszen egyre nagyobb lesz a sarok- és élatomok hányada. A részecske rövid távú rendezettsége és a telítetlen koordinációs terű fématomokon lévő szabad vegyértékek speciális fizikai és kémiai sajátágok megjelenéséhez vezetnek, melyek általában a fémes jelleg megszűnésének határán, az 1-2 nm-es tartományban fokozottabban észlelhetők².

A fémrészecskék különleges méretfüggő tulajdonságainak vizsgálatához olyan katalizátorkészítő módszerekre van szükség, melyek lehetőséget adnak a kívánt szerkezet és morfológia megvalósítására, azaz lehetővé teszik szűk méreteloszlással rendelkező, tiszta felületű, hordozós nanorészecskék előállítását. Kinetikailag stabil nanorészecskék előállítására többféle lehetőséget ismerünk. A fémionok fémrészecskékké történő redukciója során szükség van a részecskék méretének szabályozására, amely

megoldható például folyadék fázisban, ha optimálisra állítjuk a göcképződés és göcnövekedés sebességét³, vagy úgy, hogy a részecskék növekedését térbelileg korlátozzuk, például egy inverz micella magjában⁴ vagy egy zeolit szuperüregében⁵. A fémrészecskék szabályozott módon történő előállítására folyadékfázisban kedvezőbb körülmények alakíthatók ki, mint a szilárd/folyadék vagy szilárd/gáz határfelületen, ezért a szol-módszer ugyancsak alkalmas technika heterogén katalizátorok készítésére, hiszen az előre elkészített, stabilizált fémrészecskék a szintézist követően a hordozóra köthetők⁶. Nanorészecskék előállítására reményteljes megoldásnak tűnik, ha jól meghatározott szerkezetű molekuláris fémkarbonil klaszterekből indulunk ki, és a stabilizáló ligandumokat szabályozott módon távolítjuk el. Ha a nanoméretű egységeket hordozón diszpergáljuk, a köztük lévő távolság megnövelhető, és ha a felületi vándorlási hajlamot csökkenteni tudjuk, stabilis nanoméretű fémrészecskéket kaphatunk. Minél erősebb a hordozó-fém kölcsönhatás, annál biztosabban stabilizálható a részecske, akár magasabb hőmérséklet esetén is, viszont a nagyon erős kölcsönhatás kerülendő, mert az kémiai változást okozhat (például a szemcse oxidációját). Ha tisztán a nanoméret okozta hatásokat akarjuk vizsgálni, akkor a fém és a hordozó közti kis mértékű töltésátvitel is zavaró lehet és gyakran a geometriai és elektronos hatások nem szétválaszthatóak.

A jelen közlemény katalitikus célra előállított hordozós nanorészecskék készítése és vizsgálata során szerzett tapasztalatainkat foglalja össze. Kiemelve az egyes módszerek előnyeit és hátrányait, a következő három előállítási módszer kerül tárgyalásra: fémrészecskék létrehozása (1) fémkarbonil-klasztérekéből kiindulva, (2) zeolit-hordozót alkalmazva, (3a) folyadékfázisú redukció útján, a részecskék hordozóhoz kötésével és (3b) a részecskéknek a hordozó szilárd/folyadék határfelületi rétegében történő kialakítása révén. A szintetizált fém-hordozó rendszereket fizikai és kémiai módszerekkel jellemeztük.

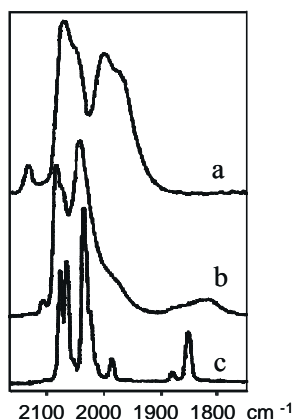
2. Fémkarbonil-klasztérektől a nanorészecskéig

Az ideális módszer fémrészecskék létrehozására a hordozóra felvitt molekuláris fémkarbonil-klasztérekéből kiindulva az lenne, ha a fémváz jelentős összeomlása nélkül a CO ligandumokat el tudnánk távolítani, és így a következő lépés során – amely a kontrollált aggregáció – a néhány atomból álló szerkezetek lennének a létrejövő fémrészecske építőkövei. A valóságban lezajló folyamatok nem ilyen egyszerűek, ahogyan azt a SiO₂ és Al₂O₃ hordozós vas-ruténium kétfémes karbonil klaszterek példáján látni fogjuk⁷⁻¹⁴.

* Főszervező. Tel.: 1-392-2534; fax: 1-392-2703; e-mail: guczy@sunserv.kfki.hu

A hordozós Fe- és Ru-karbonilok készítése és jellemzése az alábbiak szerint történt. Oxigén és vízmentes közegben pentánban oldott $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ és $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$ molekuláris klasztereket vittünk fel részlegesen dehidratált SiO_2 és Al_2O_3 hordozókra (vákuumban 573 K-en kezelt) impregnálással, majd a mintákat vákuumban szárítottuk. A mintákat röntgenfluoreszcencia-spektroszkópiával (XRF), CO kemiszorpciós és FTIR technikával vizsgáltuk és a CO hidrogénezési reakciójában teszteltük.

A hordozóra vitt klaszterekből a CO ligandumok hőkezeléssel eltávolíthatóak, de a kezelés hatása nagyban függ a hordozó minőségétől és a klaszter-hordozó kölcsönhatás erősségétől. Alumínium-oxid hordozón ez utóbbi kölcsönhatás erős, így a klaszterszerkezet megbontásával egyidejűleg a felületi OH csoportok a Fe és Ru oxidációját okozzák. A részleges dekarbonileződés akár szobahőmérsékleten megtörténhet. A kevésbé reaktív SiO_2 -n a felületi folyamatok még magasabb hőmérséklet esetén is sokkal lassabban játszódnak le, így a részleges dekarbonileződés, a klaszter részleges megbomlása és a többmagvú karbonilok keletkezése több különböző köztiterméket eredményez. A stabilitás természetesen a karbonil-klaszter összetételétől is függ. Például a $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ erősen hajlamos az oxidációra, és viszonylag gyorsan vas-oxid képződik a szilícium-dioxidon és az alumínium-oxidon is. Mindkét hordozón stabilis és jellemző köztitermékek a felületen kötött Ru-dikarbonilok (Ru(III)(CO)_2 , Ru(II)(CO)_2 , Ru(0)(CO)_2)⁷⁻¹⁴.

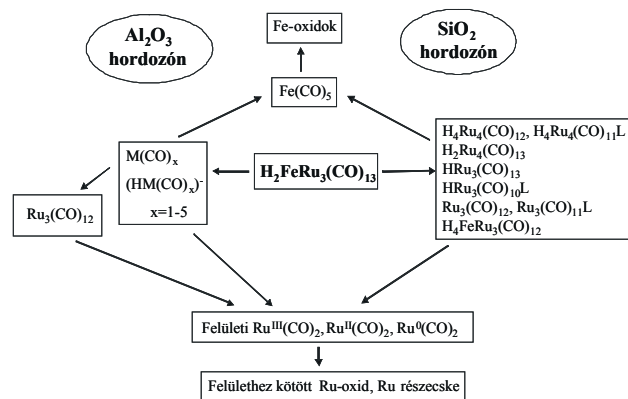


1. Ábra. $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$ FTIR spektruma (a) alumínium-oxidon, (b) szilícium-dioxidon és (c) hexános oldatban

A $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és a $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}/\text{SiO}_2$ minták IR spektrumai különböző kölcsönhatásokat tükröznek (lásd 1. ábra (a) és (b)). A szilícium-dioxid hordozón az eredeti karbonil-klaszter kiszélesedett sávszerkezete látható (1. ábra (c)), mely gyenge fiziszorpcióra és egy enyhe szerkezeti torzulásra utal csupán. Ezzel ellentétben alumínium-oxidon az eredeti klaszter részleges elbomlásával keletkezett Ru(III)(CO)_2 (2140, 2170 cm^{-1}), Ru(II)(CO)_2 (2070, 2000 cm^{-1}), Ru(0)(CO)_2 (2050, 1970 cm^{-1}) termékek észlelhetők, míg a vas-karbonil kötésnek nyoma sincsen⁹.

A 2. ábra az FTIR mérésekből szerzett ismereteink alapján a szilícium- illetve alumínium-oxid hordozóra vitt $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$ felületi átalakulásait mutatja, amelyeket a hordozó-klaszter kölcsönhatás és a hőkezelés irányított⁹⁻¹¹. Szilícium-dioxidon számos különféle molekuláris klaszter képződik, míg Al_2O_3 -on a klaszter vázszerkezetének megbomlása és a mobilis szubkarbonilok keletkezése

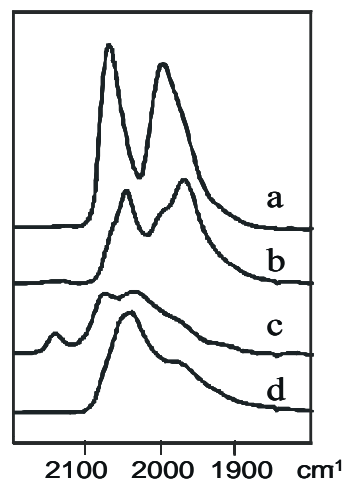
a fő irány. A további átalakulások mindkét hordozó esetében felülethez kötött dikarbonilokat eredményeznek,



2. Ábra. SiO_2 és Al_2O_3 hordozókra vitt $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$ átalakulásai

amelyekben a Ru atomosan diszpergált. A Ru-dikarbonilek dekarbonileződési körülményei határozzák meg a fém végső diszperzitását.

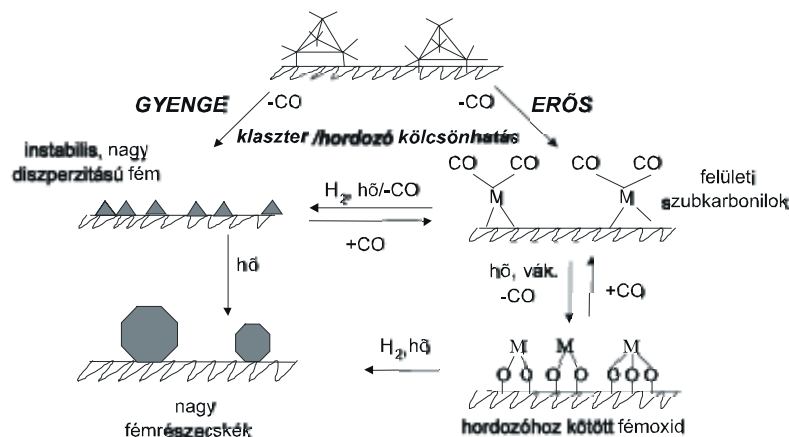
A 3. ábra (a) görbéje a $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ vákuumban, 523 K-en végzett kezelése után kapott Ru(II) -dikarbonilek IR spektrumát mutatja. A CO/ H_2 keverékben 493 K-en nagy mennyiségű Ru(II)(CO)_2 redukálódik Ru(0)(CO)_2 -lá (3. ábra (b)). Izotópjelzéssel kimutattuk, hogy e karbonilokban a CO ligandumok a CO hidrogénezés szempontjából aktivált állapotban vannak¹⁵. A Ru-dikarbonilok 673 K-es vákuumkezeléssel (részben) reverzibilisen dekarbonilezhetnek, ahogy azt a hőkezelés utáni CO kemiszorpció során felvett spektrum bizonyítja (3. ábra (c)). A spektrum a Ru(III) , Ru(II) , Ru(0) -dikarbonilok újraképződését és ezzel párhuzamosan Ru-monokarbonilok keletkezését mutatja (2030 cm^{-1}), mely utóbbi a nagyobb Ru részecskék jelenlétére utal. A legnagyobb diszperzitási fokot a fenti kezeléssel lehet leginkább elérni.



3. Ábra. A $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ FTIR spektruma különböző kezelések után: (a) 593 K/vákuum; (b) 493 K/ CO/H_2 ; (c) 673 K/vákuum+CO adszorpció 298 K-en; (d) 623 K/ H_2 + CO adszorpció szobahőmérsékleten

A H_2 atmoszférában 623 K-en végzett kezelés többnyire a szubkarbonilok irreverzibilis dekarbonileződését és a fémrészecskék szinterelődését okozta, amint azt a megfelelő CO kemiszorpciós teszt (3. ábra (d) spektruma) érzékelteti:

a monokarbonilok/dikarbonilok megnövekedett aránya szembevetendő. Összefoglalva az eddigieket, a Ru-dikarbonil felületi formátumok stabilizálják a fém nagy diszperzitású állapotát. A gáz minőségétől függően a dekarbonileződés nagy diszperzitású fémfázist vagy hordozóhoz kötött oxid fázist eredményez. Mivel az előbbi nem stabilis, magasabb hőmérsékleten aggregáció miatt nagy Ru részecskék jönnek létre, melyeket már nem lehetséges újradiszpergálni. A fent említett nagy diszperzitású Ru-oxid fázis a szinterelődéssel szemben kevésbé érzékeny, így CO adszorpció útján



4. Ábra. Hordozó felületén kötött karbonilok fémrészecskékké történő átalakulási lehetőségei

Ha összehasonlítjuk a Ru- és Fe-Ru-karbonilokból előállított Ru/Al₂O₃ és a kétfémes minták kemiszorpciós mérések alapján számolt részecskeátmérőjét (lásd 1. táblázat), láthatjuk, hogy a kétfémes prekursorok használata esetén kisebb részecskeméretet kaptunk, mely feltehetőleg azzal magyarázható, hogy a vas-oxid gátolja a Ru agglomerációját.

1. Táblázat. Karbonil-klaszterekből készült Ru/Al₂O₃ és Ru,Fe/Al₂O₃ minták részecskeméretei a CO kemiszorpciós mérésekből meghatározott diszperzitás alapján (gömb alakú részecskéket feltételezve)

Prekursor	d _{Ru} (nm)
Ru ₃ (CO) ₁₂	17
Fe ₂ Ru(CO) ₁₂	4
H ₂ FeRu ₃ (CO) ₁₃	4

3. Fémrészecskék a zeolitváz üregeiben

Annak érdekében, hogy a fémrészecskék szinterelődését megakadályozzuk, a karbonil-prekursorokat egy zeolitváz üregeibe kellene bevinni, mely szterikusan gátolná a részecskék növekedését. Az azonban nyilvánvaló, hogy még a legkisebb karbonil-klasztert sem lehetne beprésszeli egy zeolit pórusaiba. Ha viszont fémion prekursorokat alkalmazunk, a zeolit rácsüregei hasznosíthatóak. Az Au/NaY, Au/HY és Au-Fe/NaY rendszerek vizsgálata során kapott eredményeinket keresztül szeretnénk bemutatni, hogyan képes a pórusszerkezet a zeolithordozós fémrészecskék méretének szabályozására. Ichikawa és munkatársai AuCl₃ monoréteggel borított zeolitokból készült NaY¹⁶ és ZSM-5 hordozós¹⁷ Au katalizátorokat vizsgáltak. Kang és munkatársai HAuCl₄ oldattal végzett ioncserével készítettek Au/NaY és Au-Fe/NaY katalizátorokat¹⁸. Az egyfém

a dikarbonil állapot ismét kialakítható¹³. A 4. ábra érzékelteti azt a folyamatot, amelynek során a hordozós fémkarbonilekből hordozós fémrészecskék keletkeznek. Az átalakulás függ a klaszter/fém-hordozó kölcsönhatásoktól, a hőmérséklettől, a gázatmoszféra minőségétől. E módszert alkalmazva a nanorészecskék méretszabályozási lehetőségei meglehetősen korlátozottak, mivel a szinterelődési folyamat nehezen kézbe tartható, és végül viszonylag nagy és eltérő méretű fémrészecskéket kapunk.

arany esetében 10-40 nm-es részecskéket kaptak, melyek a méretüknél fogva csupán a zeolit felszínén helyezkedhettek el. Valószínűleg vagy a prekursor pórusokba vitele, de még inkább a részecskék szerkezeten belüli rögzítése nem volt sikeres. A vasat is tartalmazó mintákban a részecskeméret 5-8 nm-re csökkent, ami azt sugallja, hogy a vas jelenléte gátolja az arany szinterelődését.

Az zeolithordozós arany katalizátorokat Fraissard és munkatársai által kidolgozott módszer alapján készítettük, mely az ioncserével bevitt arany-etiléndiamin komplex autoredukcióján alapszik^{19,20}. Az Au/HY, Au/NaY és Au-Fe/HY minták készítésekor megfelelő mennyiségű zeolitot adtunk a megfelelő prekursorok (Au(NH₃-CH₂-CH₂-NH₃)₂Cl₃ és (NH₃-CH₂-CH₂-NH₃)SO₄*FeSO₄*4H₂O) vizes oldatához, majd az Au autoredukcióját He áramban hajtottuk végre. A katalizátorok jellemzéséhez röntgenfotoelektron-spektroszkópiát (XPS) transzmissziós elektron-mikroszkópiát (TEM), ¹²⁹Xe adszorpciós és NMR vizsgálatokat használtunk. Tesztreakcióként pedig CO oxidációját alkalmaztuk.

2. Táblázat. Au/HY, Au/NaY és Au-Fe/HY minták részecskemérete és katalitikus aktivitása a CO oxidációs reakcióban (köörülmények: 573 K, 10 mbar CO, 10 mbar O₂ és 180 mbar He)

Minta	Fém tart. (m/m%)	d _{Au} (nm)	TOF ^a (s ⁻¹)
Au/HY	0,89	3,7	7x10 ⁻³
Au/NaY	1,3	3,6	9x10 ⁻³
Au-Fe/HY	Au: 0,89 Fe: 0,46	5,6	2x10 ⁻²

^a TOF az Au részecskemérete alapján számolva, felületi Au atomra vonatkoztatva

Az egyfémű minták esetében az Au részecskemérete 3-4 nm körülire adódott (2. táblázat). Az ilyen méretű részecskék a zeolit szuperüregeiben is elférhetnek²¹. Annak ellenére, hogy mindkét fém mennyisége a detektálási határ fölé esett, az Au 4f és a Fe 2p XPS jelei még egy 623 K-es oxidációt követő redukció után sem voltak észlelhetők. Ez azt valószínűsíti, hogy a fémrészecskék a zeolit szuperüregeiben helyezkedtek el. A ¹²⁹Xe adszorpció és ¹²⁹Xe NMR vizsgálatok szintén ezt a feltevést erősítették meg²². Kang és munkatársainak eredményeivel ellentétben¹⁸ a vas jelenlétében keletkezett Au részecskék egy kissé nagyobbak (5-6 nm) mint az Au/HY mintában találhatók, viszont még hőkezelés után is megtartották eredeti méretüket. A vasnak az arany részecskeméretére gyakorolt eltérő hatása feltehetőleg a különböző előállítási módszerek tulajdonítható.

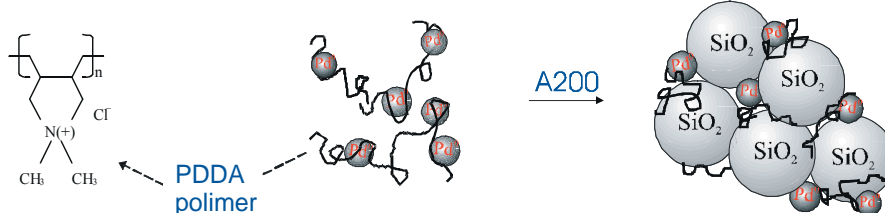
A tesztreakcióként alkalmazott CO oxidációs reakcióban a legaktívabbnak az oxidált/redukált Au-Fe/HY minta mutatkozott, míg a Fe/HY aktivitása egy nagyságrenddel kisebb volt (2. táblázat). Ez az eredmény mutatja a vasnak az arany részecskékre kifejtett promoteáló hatását, melyet a zeolit savassága jelentősen nem befolyásol. Az Au/FeO/SiO₂/Si(100)²³ és Au/Fe₂O₃²⁴ minták esetében az aktív centrumok elhelyezkedését a vas/arany határfelülethez rendeltük. Az Au-Fe/HY katalitikus aktivitása kisebb, mint az Au/Fe₂O₃ mintáé, de nagyobb, mint az egyfémű Au-zeolit rendszereké. Feltehetőleg a különböző fémkomponensek a zeolit szuperüregeiben egymáshoz közel helyezkednek el, de az Au/Fe határfelület kicsi. A zeolitrács stabilizálta az arany

részecskéket és az 573 K-en végzett oxigén és hidrogén kezelések nem okozták a részecskék szinterelődését se az Au/HY se az Au-Fe/HY esetében.

4. Folyadékfázisban keletkezett nanorészecskék hordozóra kötve

A lehető legjobb módszer nanorészecskék előállítására nem csupán a részecskék növekedésének megakadályozása, hanem a nukleáció/részecskénövekedés sebességarányának szabályozása, mely egy folyadékfázisú redukcióban könnyebben megvalósítható.

Néhány nanométeres fémrészecskéket tartalmazó szolok előállítása a legtöbb katalitikusan fontos átmenetifém esetében már megtörtént^{25, 26}. Az ilyen kis részecskék stabilitása csupán ionos vagy sztérikus stabilizátorokkal – általában nagy szerves molekulákkal vagy ionokkal – biztosítható. A legjobb módszer a nanorészecskék hordozóra vitelére maga az adszorpció. A sikeres adszorpcióhoz sokszor a hordozó módosítására (például megfelelő felületi töltés beállítása) vagy a stabilizátor minőségének változtatására van szükség. Az általunk alkalmazott szolos módszer alapjait sematikusan az 5. ábra mutatja. Első közelítésben a legoptimálisabb katalitikus aktivitást a tiszta fémfelület adja, ezért szükséges a szerves maradványok eltávolítása olyan módon, hogy az a fémrészecskéket ne befolyásolja, tehát ne okozzon szerkezeti átrendeződést.



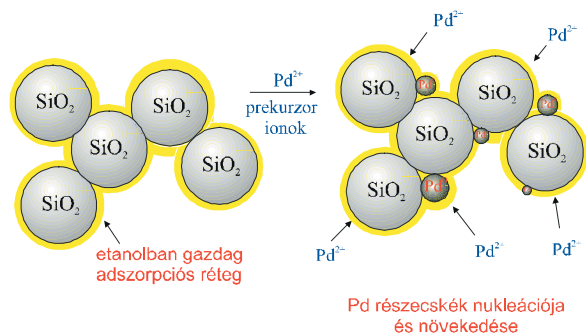
5. Ábra. Polimerrel stabilizált Pd szol adszorpciója a hordozó felületén (A200: Aerosil SiO₂)

A stabilizálószer alkalmazását elkerülendő, de a folyadékfázisú redukció előnyeit (méretszabályozás) megtartva egy sajátos előállítási módszerként a kontrollált kolloidkémiai szintézis (Controlled Colloidal Synthesis, CCS) érdemel említést (lásd 6. ábra). Ebben az esetben a részecskénövekedés a hordozó szilárd/folyadék (Sz/F) határfelületi rétegében történik a prekursor ionok redukciója által^{27,28}. A módszer alapja, hogy a hordozót egy etanol-tartalmú kétkomponensű oldószerkeletben szuszpendáljuk. Megfelelő elegyösszetételnél a redukálószerként ható etanol az adszorpció rétegben feldúsul, így a Pd ionok redukciója is itt zajlik. A fémrészecskék a hordozó felületének köszönhetően helyhez kötöttek, míg a folyadékfázis megfelelő mobilitást biztosít a fémionok és a redukálószer számára. A kezdeti gócképződés után a lassú redukciós folyamat egyforma méretű részecskéket eredményez további nukleációs folyamat beindulása nélkül²⁹.

A 3. táblázatban szereplő Pd/SiO₂ katalizátorokat a következő módon készítettük és vizsgáltuk. Polidialildimetilammónium-kloriddal (PDDA) stabilizált és etanollal redukált

Pd nanorészecskéket tartalmazó hidroszolt adszorbeáltattunk szilícium-dioxid hordozón (S1 és S2 minták), illetve Pd/SiO₂ katalizátorokat készítettünk a toluol-etanol oldószerkeletben szuszpendált SiO₂-hoz Pd(II)acetátot adva és a redukció idejét variálva (TCCS1-4 jelű minták) vagy a víz-etanol oldószerkeletben szuszpendált SiO₂-hoz Pd(II)kloridot adva és a PdCl₂ koncentrációját változtatva (VCCS1-3 jelű minták). A referenciaként használt impregnált Pd/SiO₂ minták PdCl₂ prekursor felhasználásával és különféle kalcinálási és redukálási hőmérséklet alkalmazásával készültek (I1-2 minta). XRF, TEM, CO kemisorpció, XPS, TPO technikákat és acetilén hidrogénezését használtuk a minták jellemzésére. A méretszabályozás lehetősége, a szerves maradványok eltávolíthatósága és a katalitikus aktivitás került összehasonlításra.

A 3. táblázat néhány előállítási körülménynek a Pd átlagos részecskeméretre és szórására gyakorolt hatását foglalja össze. A legkisebb részecskéket a szol-módszerrel kaptuk. A CCS részecskénövesztési módszer nagyobb részecskéket eredményezett.



6. Ábra. Pd/SiO₂ katalizátor készítése a hordozó Sz/F határrétegében történő szelektív redukcióval

Megállapítottuk, hogy a részecske méretének változása összhangban van az elméleti számítások során nyert eredményekkel. Ez utóbbi az átlagos részecskeátmérőnek (d_{pd}) változását írja le a redukált palládium mennyiségének (m_{pd}) függvényében, azaz $d_{pd} = (K/N_p)^{1/3} m_{pd}^{1/3}$, ahol K =állandó és N_p =részecskék száma, feltételezve, hogy a redukációs folyamat során a kezdetben keletkezett részecskék egyenletesen növekednek, és a részecskék száma (N_p) időben nem változik (7. ábra).

A kezdeti Pd²⁺ ion koncentrációjának növelése a részecskék átmérőjének növekedését okozza (3. táblázat). A CCS módszer esetében az előállítás különböző paramétereinek

3. Táblázat. Pd/SiO₂ minták előállítási körülményei és részecskemérete

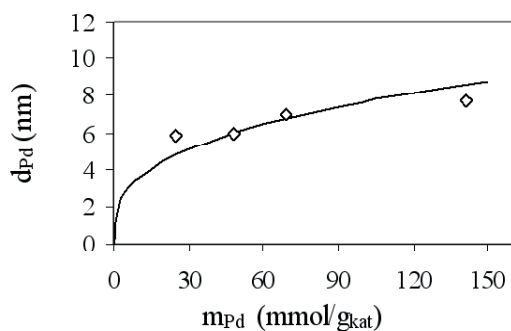
Minta	Fém tart. (w%)	d_{TEM} (nm)	Változtatott paraméterek	
			Monomer/fém (mol/mol)	Etanol konc. (M)
S1 ^a	1,13	6,5±2,4	0,23	0,35
S2 ^a	1,08	3,2±1,0	1,25	0,93
			Redukciós idő	
TCCS1 ^b	0,27	6,0±2,3	90	
TCCS2 ^b	0,52	6,0±2,5	180	
TCCS3 ^b	0,74	7,0±2,4	240	
TCCS4 ^b	1,50	8,0±2,5	720	
			PdCl ₂ koncentráció (mM)	
VCCS1 ^c	0,94	8,8±2,3	0,97	
VCCS2 ^c	1,84	13,1±4,5	1,94	
VCCS3 ^c	2,45	18,1±10,9	2,92	
			Kalcinálás hőm. (K)	Redukció hőm. (K)
I1 ^d	1,85	13,0±7,5	773	773
I2 ^d	1,18	5,5±4,1	573	573

^a Szol-módszer (PdCl₂ etanolos redukciója PDDA jelenlétében, vizes oldatban 335K-en, majd a szol adszorpciója A200-on)

^b Részecskenyomosztás a Sz/F határfelületi rétegben (1g A200 SiO₂, 94 cm³ toluol, 6 cm³ etanol, 30 cm³ 45mM Pd(II)-acetát toluolos oldatban, 298K)

^c Részecskenyomosztás a Sz/F határfelületi rétegben (2g A200 SiO₂, 85 cm³ víz, 10 cm³ etanol, 80 cm³ PdCl₂ vizes oldata, 338 K, 60 min redukciós idő)

^d Impregnálás PdCl₂ vizes oldatával



7. Ábra. A részecskeméret változása a redukált Pd függvényében a részecskenyomosztás módszer esetében: (—) elméleti görbe, (◇) valódi minták

változtatásával kapott összefüggés, mely a részecskeátmérő és a redukált palládium mennyiségének viszonyát írja le (lásd fentebb), arra utal, hogy jelentős méretcsökkentés csupán kis Pd tartalmú minták készítésével lehetséges. A szol-módszer esetében a fém tartalom sokkal rugalmasabban változtatható³⁰. A szilárd/folyadék határfelülethez köthető részecskenyomosztás (CCS) és a szol-módszer is szűkebb méreteloszlást eredményezett, mint az impregnálás. A VCCS2 és VCCS3 minták esetében a méreteloszlás viszont jelentősen kiszélesedett: a nagyobb Pd²⁺ koncentráció megnövelte a redukációs sebességet, amely feltehetőleg elegendően nagyra vált ahhoz, hogy a redukció alatt elhúzódó nukleációt okozzon.

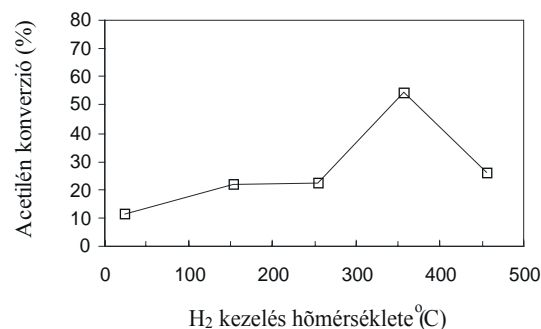
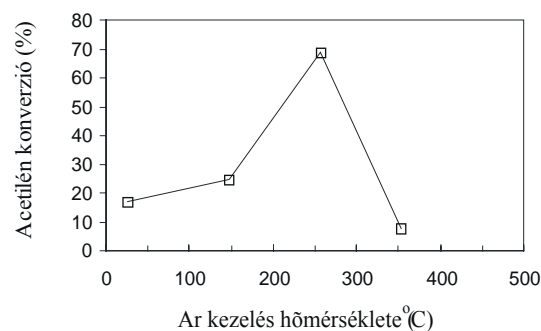
A 4. táblázat tartalmazza néhány Pd/SiO₂ mintában található szerves maradványok mennyiségét. A TPO mérések során keletkezett CO₂ a szénmaradványok jelentős mennyiségére utal, kivéve az impregnálással kapott mintákat. A viszonylag magas hőmérsékleten észlelhető CO₂ képződés azt sugallja, hogy e szerves maradványok főként a hordozó felületén találhatóak, feltehetőleg a fémrészecskék közelében. E feltevést az XPS és a CO kemiszorpció mérések is megerősítették^{31,32}. A szerves maradványok 573 K-es levegős kezeléssel eltávolíthatók voltak, mely azonban előidézte a Pd oxidációját is. A 353 K-en végzett hidrogénes redukció a Pd fémes állapotát az eredeti méreteloszlással állította vissza, ahogyan azt a TEM alapján kapott részecskeméret is igazolták³¹.

4. Táblázat. Pd/SiO₂ minták szénmaradványainak vizsgálata TPO módszerrel

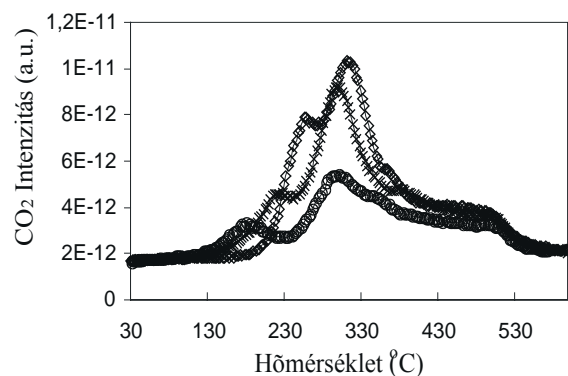
Minta	Keletkezett CO ₂ (w % C _s)	A CO ₂ képz. maximuma(i) (K)
S1	0,24	633
S2	0,53	540, 590
TCCS3	0,09	563
VCCS1	0,07	568
I1	0,006	368, 653

Érdekes feladat azt megvizsgálni, hogy vajon az előállítás körülményeiből adódó szerves maradványok jelenléte milyen mértékben módosíthatja egy katalitikus reakció lefutását. E célból a legtöbb szerves maradványt tartalmazó S2 mintát választjuk, hiszen e minta esetében a CO molekula által hozzáférhető szabad Pd felület ($D_{CO}=13\%$) eltért a TEM által meghatározott geometriai felület értékétől ($D_{TEM}=36\%$), ami arra utal, hogy a Pd részecskék felülete részben fedett. Az acetilén hidrogénezési reakcióját tesztként használva megállapíthatjuk, hogy a minta „ahogy jött” állapotban is képes a reakciót katalizálni. Az igazi érdekességet azonban az adja, hogy bizonyos enyhe előkezelési körülményeket (nem oxidáció) alkalmazva az acetilén konverziója megnövekedik. Az argonos illetve hidrogénes kezelést követő aktivitás-növekedés a 8. Ábrán követhető nyomon.

Szembetűnő a 343°C-os hidrogénezés utáni aktivitásbeli ugrás. A még magasabb hőmérsékletű hidrogénezés viszont (450°C) kevésbé aktív katalizátort eredményez, feltehetőleg a felület mérgeződése és szinterelődése következtében. Az argonos atmoszférában végzett előkezelés konverziót növelő hatása 263°C-nál éri el a maximumát. A 8. Ábrán látható aktivitásbeli növekedés arra utal, hogy a Pd centrumok a reaktáns acetilén számára egyre jobban hozzáférhetővé válnak, illetve a PDDA fragmentációjakor úgy módosulnak, hogy ez reakciósebességi változást okoz. A PDDA fragmentációját TPO-val és TPD-vel követve az a következtetés vonható le, hogy a polimerláncról metilcsoportok távoznak. A konverziós görbék maximumához tartozó állapotban a PDDA csupán részlegesen bomlott, nem távozott el teljes mértékben, ahogyan azt a 9. ábra TPO görbéi is alátámasztják. A további 400°C-on végzett kalcinálás természetesen eltávolítja a szerves maradványokat, viszont bizonyos fokú szinterelődést okoz. Úgy tűnik tehát, hogy a felületen maradt polimerláncoknak a kis Pd részecskék stabilizálásában is szerepe van³³.



8. Ábra. A szerves maradványok részleges eltávolításának hatása az S2 minta katalitikus aktivitására (acetilén hidrogénezése)



9. Ábra. Az S2 minta TPO görbéi: (◇) „ahogy jött” állapotban; (x) Ar/263°C előkezelés után; (o) H₂/343°C előkezelés után

5. Összefoglalás

Munkánk során hordozós nanorészecskéket vizsgáltunk, melyeket a következő módon állítottunk elő: (1) fémkarbonil klaszterekből kiindulva, (2) zeolit hordozót alkalmazva és (3) folyadékfázisban részecskéket képezve majd hordozóra kötve, illetve a hordozó szilárd/folyadék határfelületi rétegében kiredukálva.

A részecskeméret leghatékonyabban a szol-módszerrel szabályozható. Nehézséget jelenthet a stabilizátor eltávolítása, de ez az itt bemutatott esetekben a részecskeméret jelentős változása nélkül megoldható volt.

A szilárd/folyadék határfelületi réteghez kötött részecskenyomosztás módszere a méretszabályozás szempontjából, főként a mérettartomány kiszélesítését tekintve, további vizsgálatokat igényel. A CCS által kapott minták viszonylag „ártatlan” és eltávolítható szénzennyezést tartalmaznak.

Zeolitokkal megvalósítható a méretszabályozás, ha a fémkomponens bevihető és stabilizálható a pórusok belsejében. A fém beviteléhez léteznek megfelelő technikák, de a részecskék pórusokban tartása már jóval összetettebb feladat.

Tekintve a méretszabályozás nehézségeit, a fémkarbonil-klaszterek használata nanorészecskék előállítására nem

tűnik megfelelő eszköznek. A szinterelődés egy olyan folyamat, amelyet nagyon nehéz kézben tartani.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik az OTKA (T034920 és T032017) támogatását.

Hivatkozások

1. Che, M.; Bennett, C. O. *Adv. Catal.* **1989**, 36, 55.
2. Schmid, G.; Maihack, V.; Lautermann, F.; Peschel, S. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 589.
3. Busser, G. W.; van Ommen, J. G.; Lercher, J. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 1651.
4. Boutonnet, M.; Kizling, J.; Mints-Eya, V.; Choplin, A.; Touroude, R.; Maire, G.; Stenius, P. J. *Catal.* **1987**, 103, 95; Kishada, M.; Umakoshi, K.; Ishiyama, J. I.; Nagat, H.; Wakabayashi, K. *Catal. Today* **1996**, 29, 355.
5. Homeyer, S. T.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.* **1989**, 118, 266.
6. Porta, F.; Prati, L.; Rossi, M.; Coluccia, S.; Martra, G. *Catalysis Today* **2000**, 61, 165.
7. Beck, A.; Dobos, S.; Guzzi, L. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3220.
8. Böszörményi, I.; Guzzi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 12, 5.
9. Dobos, S.; Böszörményi, I.; Mink, J.; Guzzi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 120, 135.
10. Dobos, S.; Böszörményi, I.; Mink, J.; Guzzi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 120, 145.
11. Dobos, S.; Böszörményi, I.; Mink, J.; Guzzi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 134, 203.
12. Dobos, S.; Böszörményi, I.; Mink, J.; Guzzi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 144, 37.
13. Guzzi, L.; Beck, A.; Dobos, S. *J. Mol. Catalysis* **1992**, 74, 317.
14. Guzzi, L.; in Phillips, M. J. and Ternan M. (eds.), *Proc. 9th Intern. Congr. Catalysis*, Chem. Inst. of Canada, Ottawa, **1989**; Vol. 5, p. 114.
15. Beck, A.; Dobos, S.; Guzzi, L. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3220.
16. Salama, T. M.; Ohnishi, R.; Shido, T.; Ichikawa, M. *J. Catal.* **1996**, 162, 169.
17. Qui, S.; Ohnishi, R.; Ichikawa, M. *J. Phys. Chem.* **1997**, 98, 2719.
18. Kang, Y.-M.; Wan, B.-Z. *Catal. Today* **1997**, 35, 379.
19. Guillemot, D.; Polisset-Thfoin, M.; Fraissard, J. *Catal. Letters* **1996**, 41, 143.
20. Guillemot, D.; Borovkov, V. Yu.; Kazansky, V. B.; Polisset-Thfoin, M.; Fraissard, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 3587.
21. Jaeger, N. I.; Ryder, P.; Schulz-Ekloff, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1984**, 18, 299.
22. Horváth, D.; Polisset-Thfoin, M.; Fraissard, J.; Guzzi, L. *Solid State Ionics* **2001**, 141-142, 153.
23. Guzzi, L.; Horváth, D.; Pászti, Z.; Tóth, L.; Horváth, Z. E.; Karacs, A.; Pető, G. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 3183.
24. Horváth, D.; Tóth, J.; Guzzi, L. *Catal. Letters* **2000**, 67, 117.
25. Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Fretzen, R.; Joussen, T.; Köppler, R.; Korall, B.; Neiteler, P.; Richter, J. J. *Mol. Catal.* **1994**, 86, 129-177.
26. Duff, D. G.; Baiker, A.; Edwards, P. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 96.
27. Dékány, I.; Nagy, L.; Túri, L.; Király, Z.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H. *Langmuir* **1996**, 12, 3709.
28. Király, Z.; Dékány, I.; Mastalir, Á.; Bartók, M. *J. Catal.* **1996**, 161, 401.
29. Beck, A.; Horváth, A.; Szűcs, A.; Schay, Z.; Horváth, Z. E.; Zsoldos, Z.; Dékány, I.; Guzzi, L. *Catal. Letters* **2000**, 65, 33.
30. Horváth, A.; Beck, A.; Koppány, Zs.; Sárkány, A.; Guzzi, L. *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2002**, 182-183, 295.
31. Horváth, A.; Beck, A.; Sárkány, A.; Koppány, Zs.; Szűcs, A.; Dékány, I.; Horváth, Z. E.; Guzzi, L. *Solid State Ionics* **2001**, 141-142, 147.
32. Horváth, A.; Beck, A.; Sárkány, A.; Guzzi, L. *Solid State Ionics* **2002**, 148, 219.
33. Sárkány, A.; Beck, A.; Horváth, A.; Révay, Zs.; Guzzi, L. *Applied Catal. A: General* **2003**, 253, 283.

Controlled formation of supported metal nanoparticles

The present paper summarizes the experiences resulting from our earlier and recent works, which consider the preparation of supported metal nanoparticles for catalytic purposes. Three preparation methods are discussed: (i) starting from metal carbonyl clusters, (ii) using zeolite support and (iii) growing particles in liquid phase followed by deposition on support or forming them on the support in solid/liquid interfacial layer. We intended to highlight the advantages and disadvantages of the different techniques. As for the (i) method, the ideal way is to remove CO ligands maintaining the non-disrupted metal framework which could serve as building blocks for nanoparticles in a controlled aggregation. However, the real transformation is far more complex which is presented by the example of Ru (and Fe-Ru) carbonyl clusters supported on silica and alumina. Our results show that decarbonylation depending on the gas atmosphere produces highly dispersed metallic Ru or support bonded Ru-oxide. The former is not stable at higher temperature and aggregation forms large Ru particles, while the latter highly dispersed Ru-oxide is much more stable against sintering, and by CO chemisorption the dicarbonyl state can be reformed. Size-controlled preparation of the nanoparticles in this way is rather limited, because the sintering cannot easily be controlled and it produces rather non-uniform large metal particles. By our work

on Au/NaY, Au/HY and Au-Fe/NaY systems we wish to illustrate how the controlling effect of the pore structure on the size of metal particles supported on zeolites, operates (method (ii)). In the case of the monometallic samples the gold particle size was found to be around 3-4 nm. The particles of this size can be accommodated inside the zeolite supercages. According to our measurements, Fe and Au components are in the neighbourhood of each other in the zeolite supercage, but presumably only small amount of gold/iron oxide perimeter is formed. The best possible way in preparation of nanoparticles is to control the ratio of nucleation/growth rate, which successfully can be done in liquid phase reduction (method (iii)). Formation of Pd nanoparticles in the form of metal sols in the presence of stabilizers and their adsorption on silica support results in highly dispersed heterogeneous catalysts. For avoiding the use of stabilising agents, a relatively new method is introduced, viz. the "Controlled Colloidal Synthesis" (CCS). In this case, the Pd particle growth proceeds by reduction of precursor ions in the solid/liquid interfacial layer formed on silica. The smallest particles were prepared by sol technique (3 nm), while CCS method gave larger particles. The relatively high temperature of CO₂ formation during TPO suggests, that the carbonaceous contamination is located mainly on the support likely in close vicinity of metal

particles (except for sample containing much stabilizer). The polymer-stabilized Pd particles after adsorption on silica provided a catalyst showing acceptable hydrogenation activity in acetylene hydrogenation. However, pretreatments in H_2 or Ar brought about an increase in the hydrogenation rate of acetylene due to enhancement in the number of available surface sites caused by partial removal of stabilizer during the preceding treatments.

In conclusion, the particle size can be most efficiently controlled using sol deposition method. Problems can arise with the elimination of stabilising agent, but in the presented cases it

could be removed without significant change in the particle size. The particle growth in solid/liquid interfacial layer needs further investigation for the size control in wider particle size range. The product of this method contains rather "harmless" and removable carbonaceous residues. Zeolites accomplish size regulation, when the metal component is introduced and retained indeed in the pores. There are proper methods for the former requirement, but stabilisation of the particles inside the pores is a complex process. The use of metal carbonyl clusters as precursors of nanoparticles seems to be not efficient regarding the difficulties of size regulation. Sintering is a process difficult to control.

Nemlineáris optikai módszer határfelületi jelenségek in-situ vizsgálatára: az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia és néhány alkalmazása

KESZTHELYI Tamás,^{a,*} PÁSZTI Zoltán,^{a,*} RIGÓ Tímea,^a HAKKEL Orsolya,^a TELEGDI Judit^a és GUCZI László^{a,b}

^a MTA Kémiai Kutatóközpont, Felületkémiai és Katalízis Intézet; Pf. 17. 1525 Budapest

^b MTA Kémiai Kutatóközpont Izotópkutató Intézet; Pf. 77. 1525 Budapest

1. Bevezetés

Napjaink egyik társadalmi és gazdasági szempontból kulcsfontosságú kutatási területe a határfelületek és határfelületi jelenségek vizsgálatára irányul. E multidiszciplináris kutatási terület kialakulásának és folyamatos fejlődésének alapja az, hogy bármely anyag a környezetével határfelületein keresztül érintkezik, és e határfelületek biztosítják az anyag adott funkcióra való alkalmasságát. Határfelületek és határfelületi jelenségek a felületkémiától kezdve a polimereken, nagy biomolekulákon (pl. peptidek) keresztül a legújabb fizikai problémákig (pl. optoelektronika) bezárólag az érdeklődés középpontjában állnak. Határfelületi jelenségek lejátszódhatnak például egy katalizátorszemcse és a szubsztátum közötti határretegben, vagy egy bioimplantátum és a biológiai szövetek közötti határfelületen, és ezek számos olyan közös sajátossággal rendelkeznek, amelyek megkülönböztetik ezeket a tömbi fázisban jelentkező tulajdonságoktól és az ott zajló folyamatoktól. A határfelületek ezen közös vonásai illetve az ezek célirányos vizsgálatára szolgáló különleges módszerek eszköztára indokoltá teszik a határfelületi jelenségek kutatásának külön tudományágként történő kezelését. Ezen belül is kiemelt jelentőségük van az olyan kutatásoknak, melyek határfelületek módosításával és funkcionálásával foglalkoznak és az egymással érintkező felületeket azok kölcsönös befogadására teszik lehetővé a megfelelő határfelületek funkcionálizálása, a határfelületi struktúrák célirányos kialakítása révén. Elég ha itt a biokompatibilitás problémáira, bioszenzorokra, polimer bevonatokra, vagy nagy szelektivitású katalizátor rendszerek fejlesztésére utalunk.

A határfelületi jelenségek vizsgálatának hagyományos, ultranagyvákumot igénylő módszerei mellett az utóbbi évtizedben előtérbe kerültek az olyan optikai módszerek, melyekkel a határfelületi jelenségek működési körülmények között tanulmányozhatók.^{1,2} Az egyik ilyen technika az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia, egy másodrendű, nemlineáris optikai módszer, mely lehetőséget nyújt folyadék/gáz, szilárd/gáz, folyadék/szilárd, valamint folyadék/folyadék határfelületek és az ezeken végbemenő jelenségek felületspecifikus, roncsolásmentes, nagy érzékenységgel történő *in situ* vizsgálatára.^{1,3,4} Az összegfrekvenciás méréshez szükséges egy infravörös tartományba eső hangolható és egy látható tartományba eső rögzített hullámhosszú lézersugár. A két nyalábot azonos

helyre fókuszálva a vizsgált felületi rétegből a gerjesztő frekvenciák összegével megegyező frekvenciájú sugárnyaláb lép ki. Az összegfrekvenciás intenzitás rezonanciaszerűen felerősödik, ha a gerjesztő infravörös sugár frekvenciája megegyezik egy, a felületi fázisra jellemző rezgési átmenet frekvenciájával. A gerjesztő IR sugárzás frekvenciájának változtatásával megmérhető a felületi határretegben jelenlévő molekulák rezgési spektruma.

A Kémiai Kutatóközpontban 2002 januárjában került felállításra egy összegfrekvencia-keltési spektrométer. Jelen dolgozatunk elsődleges célja, hogy válogatást adjunk a készülékkel végzett fontosabb kísérleteink eredményeiből. Emellett bemutatjuk az elvét és néhány lehetséges alkalmazási területét is.

2. Nemlineáris optikai jelenségek⁵

Elektromágneses térbe helyezett anyagban az elektromos térerősséggel arányos polarizáció keletkezik, az arányossági tényező a szuszceptibilitás:

$$P(E) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (1)$$

Amennyiben az elektromos tér időben változik, az általa keltett időben változó polarizáció elektromágneses sugárzás forrásaként szolgál. Nagyobb elektromos térerősség esetén, pl. egy nagy intenzitású lézersugár elektromágneses terében, a polarizáció kifejezésében a térerősségre nézve magasabbrendű tagokat is figyelembe kell venni:

$$P(E) = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \quad (2)$$

$$= \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} : EE + \chi^{(3)} : EEE + \dots)$$

$\chi^{(2)}$ és $\chi^{(3)}$ a másod- ill. harmadrendű nemlineáris szuszceptibilitási tenzorok. Az ezekből származó folyamatokat nevezzük másod-ill. harmadrendű nemlineáris effektusoknak. Az E -ben magasabbrendű tagok megjelenésének egyik következménye az, hogy a közeg által kibocsátott elektromágneses sugárzás tartalmaz a gerjesztő sugárzás frekvenciájától különböző frekvenciájú komponenseket. Ennek egy példaként tekintsünk egy anyagi rendszert melyet két eltérő, ω_1 és ω_2 frekvenciájú intenzív lézernyaláb

* Tel.: 438-4141/251 ; fax: 325-7554 ; e-mail: ktamas@chemres.hu (K.T.), pasztiz@chemres.hu (P.Z.)

világít meg. A lézersugarak $\mathbf{E}_1(\omega_1) = \mathbf{E}_1^0(e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t})$ és $\mathbf{E}_2(\omega_2) = \mathbf{E}_2^0(e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t})$ elektromos térerősségei által keltett másodrendű polarizációt a

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(\omega) &= \varepsilon_0 \div^{(2)}(\omega) : \mathbf{E}_1(\omega_1) \mathbf{E}_2(\omega_2) \\ &= \varepsilon_0 \div^{(2)}(\omega) : \mathbf{E}_1^0 \mathbf{E}_2^0 (e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} + e^{-i(\omega_1-\omega_2)t} + e^{i(\omega_1+\omega_2)t} + e^{i(\omega_1-\omega_2)t}) \end{aligned} \quad (3)$$

kifejezés adja meg. Látható tehát, hogy az ω_1 és ω_2 frekvenciájú lézersugárral történt megvilágítás hatására a kibocsátott sugárzás $\omega_1 + \omega_2$ valamint $\omega_1 - \omega_2$ frekvenciájú komponenseket is tartalmaz, amit összeg- illetve különbségi frekvencia-keltésnek (Sum Frequency Generation, SFG ill. Difference Frequency Generation, DFG) nevezünk.

Az $\omega_1 + \omega_2$ frekvenciájú összefrekvenciás sugárzás intenzitása a másodrendű polarizáció abszolútértékének négyzetével arányos, azaz

$$I(\omega_1 + \omega_2) \propto |\mathbf{P}^{(2)}|^2 \propto |\chi^{(2)}|^2 I(\omega_1) I(\omega_2). \quad (4)$$

Inverziós szimmetriával rendelkező (centroszimmetrikus) közegben – ilyen a vákuum, a gázok, folyadékok és amorf szilárd anyagok, valamint a kristályos szilárd anyagok nagy része – a másodrendű szuszeptibilitás nulla. Az inverziós operátor hatása alatt ugyanis mind \mathbf{E} , mind pedig $\mathbf{P}^{(2)}$ előjelet vált ($i\hat{\mathbf{E}} = -\mathbf{E}$, $i\hat{\mathbf{P}}^{(2)} = -\mathbf{P}^{(2)}$), amiből az következik, hogy $\chi^{(2)}$ -nek is előjelet kell váltania. A közeg inverziós szimmetriája azonban megköveteli, hogy $i\chi^{(2)} = \chi^{(2)}$ legyen, ami csak $\chi^{(2)} = 0$ esetén teljesülhet. Ennek nagyon nagy gyakorlati jelentősége van, mivel a másodharmonikus-keltés, összeg- és különbségi frekvencia-keltés folyamatai centroszimmetrikus közegben tiltottak, azonban megengedetté válnak e közegek határában ahol a szimmetria szükségszerűen megszűnik. A másodrendű nemlineáris optikai jelenségeken alapuló módszerek tehát felületspecifikusak.

3. Összefrekvencia-keltési spektroszkópia^{3,6}

Az általunk alkalmazott infravörös-látható összefrekvencia-keltési rezgési spektroszkópia (IR–Visible Sum Frequency Vibrational Spectroscopy, SFS) esetén egy ω_1 frekvenciájú, \mathbf{k}_1 hullámvektorú látható és egy ω_2 frekvenciájú, \mathbf{k}_2 hullámvektorú infravörös nyalábot térben és időben átfedve fókuszálunk a vizsgálandó határfelületre. A gerjesztő fénnyalábok elektromos térerősségei a határfelületi rétegben $\omega = \omega_1 + \omega_2$ frekvenciájú dipólusmomentumot indukálnak, és az indukált dipólusmomentum által koherensen kisugárzott ω frekvenciájú fényt detektáljuk. A mérendő összefrekvenciás nyaláb frekvenciája tehát a gerjesztő nyalábok frekvenciájának összege, irányát pedig a hullámvektor felülettel párhuzamos komponensének megmaradása szabja meg, $\mathbf{k}_\parallel = \mathbf{k}_{1\parallel} + \mathbf{k}_{2\parallel}$. Az összefrekvenciás intenzitást a reflektált irányban az alábbi képlet írja le:

$$I(\omega) = \frac{8\pi^3 \omega^2 \sec^2 \beta_s}{c^3 n_1(\omega) n_1(\omega_1) n_1(\omega_2)} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I_1(\omega_1) I_2(\omega_2) \quad (5)$$

ahol $n_i(\Omega)$ az i közeg Ω frekvencián mért törésmutatója, β_s az összefrekvenciás sugár visszaverődési iránya, $I_1(\omega_1)$ és $I_2(\omega_2)$ pedig a két gerjesztő nyaláb intenzitása. Az effektív másodrendű szuszeptibilitási tenzor $\chi_{eff}^{(2)}$, az alábbi formát ölti:

$$\chi_{eff}^{(2)} = [\hat{\mathbf{e}}(\omega) \cdot \mathbf{L}(\omega)] \cdot \chi^{(2)} : [\mathbf{L}(\omega_1) \cdot \hat{\mathbf{e}}(\omega_1)] [\mathbf{L}(\omega_2) \cdot \hat{\mathbf{e}}(\omega_2)] \quad (6)$$

$\hat{\mathbf{e}}(\Omega)$ a polarizációs egységvektor, $\mathbf{L}(\Omega)$ pedig a Fresnel koefficiens.

Azimutálisan (vagyis a felület normálisa körüli forgatásra nézve) izotróp esetben a harmadrendű tenzor 27 lehetséges eleméből csak 4 független és nullától különböző: $\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}$, $\chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$, $\chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$, $\chi_{zzz}^{(2)}$. A négy komponens a gerjesztő és detektált sugarak polarizációjának különböző kombinációjával felvett összefrekvenciás spektrumokból határozható meg, névszerint *ssp* (s polarizált összefrekvenciás nyaláb, p polarizált látható (ω_1) és p polarizált infravörös (ω_2) nyaláb), *sps*, *pss* és *ppp* kombinációkkal. Ez esetekben az effektív másodrendű szuszeptibilitás az alábbiak szerint fejezhető ki:

$$\begin{aligned} \chi_{eff,ssp}^{(2)} &= L_{yy}(\omega) L_{yy}(\omega_1) L_{zz}(\omega_2) \sin \beta_2 \chi_{yyz}^{(2)} \\ \chi_{eff,sps}^{(2)} &= L_{yy}(\omega) L_{zz}(\omega_1) L_{yy}(\omega_2) \sin \beta_1 \chi_{zyy}^{(2)} \\ \chi_{eff,pss}^{(2)} &= L_{zz}(\omega) L_{yy}(\omega_1) L_{yy}(\omega_2) \sin \beta \chi_{zyy}^{(2)} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \chi_{eff,ppp}^{(2)} &= -L_{xx}(\omega) L_{xx}(\omega_1) L_{zz}(\omega_2) \cos \beta \cos \beta_1 \sin \beta_2 \chi_{xzx}^{(2)} \\ &\quad - L_{xx}(\omega) L_{zz}(\omega_1) L_{xx}(\omega_2) \cos \beta \sin \beta_1 \cos \beta_2 \chi_{xzx}^{(2)} \\ &\quad + L_{zz}(\omega) L_{xx}(\omega_1) L_{xx}(\omega_2) \sin \beta \cos \beta_1 \cos \beta_2 \chi_{xzx}^{(2)} \\ &\quad + L_{zz}(\omega) L_{zz}(\omega_1) L_{zz}(\omega_2) \sin \beta \sin \beta_1 \sin \beta_2 \chi_{zzz}^{(2)} \end{aligned}$$

A szuszeptibilitás szétbontható rezonáns és nemrezonáns járulékra:

$$\chi^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_m \frac{\chi_m^{(2)}}{\omega_2 - \omega_m + i\Gamma_m} \quad (8)$$

ahol $\chi_m^{(2)}$ a rezonáns amplitúdó, ω_2 az infravörös lézer frekvenciája, ω_m pedig egy, a határrétegre jellemző molekularezgés frekvenciája. Látható, hogy amikor az infravörös frekvencia megegyezik egy molekularezgés frekvenciájával, az összefrekvenciás jel rezonanciaszerű felerősödését tapasztalhatjuk. Az infravörös nyaláb frekvenciájának változtatásával tehát felvehetjük a határréteg molekuláinak rezgési spektrumát. Ennek megfelelően a spektrumokat az

$$\begin{aligned} S^{(2)} &= |A_{NR}^{(2)} + A_R^{(2)}|^2 \\ &= \left| A_{NR}^{(2)} e^{i\varphi_{NR}} + \sum_m \frac{A_m^{(2)} e^{i\varphi_m}}{\omega_2 - \omega_m + i\Gamma_m} \right|^2 \end{aligned} \quad (9)$$

általános egyenlettel illeszthetjük. A spektrumok intenzitása *ssp*, *sps* és *pss* polarizáció-kombináció esetén csak egy szuszeptibilitási tenzorelemtől függ, így kimutatható,⁷ hogy ezekben az esetekben az egyes molekularezgésekhez tartozó φ_m fázisok megegyeznek. A *ppp* polarizáció-kombináció esetén négy tenzorelem hozzájárulása alakítja ki a mért spektrumokat, ebben az esetben az egyes molekularezgések φ_m fázisai egymástól különbözőek lehetnek.⁷

A másodrendű szuszceptibilitás molekuláris szintű megfelelője a hiperpolarizálhatóság, $\alpha^{(2)}$. Amennyiben a határfelület molekulákból épül fel a két mennyiség között a

$$\chi_{ijk,m}^{(2)} = N_s \sum_{a,b,c} \langle (\hat{i} \cdot \hat{a})(\hat{j} \cdot \hat{b})(\hat{k} \cdot \hat{c}) \rangle \alpha_{abc,m}^{(2)} \quad (10)$$

összefüggés áll fenn. N_s a felületi molekulásűrűség, (i,j,k) a laboratóriumi, (a,b,c) a molekuláris koordinátarendszer egységvektorai, $\langle \rangle$ pedig a molekulák orientációeloszlása szerint vett átlagolást jelenti. A fenti képlet szerint a hiperpolarizálhatósági tenzort és a felületi molekulásűrűséget ismerve, továbbá a szuszceptibilitási tenzor elemeit a megfelelő polarizáció-kombinációkkal felvett összegfrekvencia keltési spektrumokból számolva, elviekben meghatározható a határréteg molekuláinak orientáció eloszlása.⁸

A hiperpolarizálhatósági tenzor elemei az alábbi összefüggés szerint számíthatók az m molekularezgéshez tartozó dipólusmomentum derivált $(\partial\mu/\partial Q_m)$ és a Raman polarizálhatósági derivált $(\partial\alpha/\partial Q_m)$ megfelelő komponenseinek ismeretében:

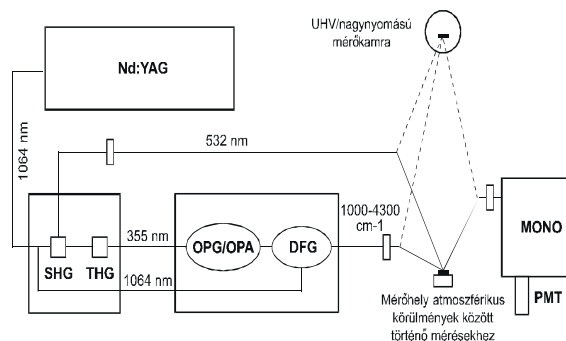
$$\alpha_{abc,m}^{(2)} = -\frac{1}{2\omega_m} \left(\frac{\partial\alpha_{ab}}{\partial Q_m} \right) \left(\frac{\partial\mu_c}{\partial Q_m} \right) \quad (11)$$

A fenti összefüggés egyben megadja az összegfrekvencia-keltési rezgési spektroszkópiára vonatkozó kiválasztási szabályt is: egy adott molekularezgés akkor lesz aktív az összegfrekvenciás spektrumban, ha az mind infravörös, mind pedig Raman aktív.

4. Kísérleti elrendezés

Az összegfrekvencia-keltési spektrométer felépítésének vázlatát az 1. ábrán mutatjuk be. A Kémiai Kutatóközpontban működő, a litván EKSPLA cég által gyártott készülékben⁹ az 532 nm rögzített hullámhosszú látható lézersugarat egy Nd:YAG lézer 1064 nm-es sugárzásának egy nemlineáris KD*P (KD_2PO_4) kristályban történő frekvencia-kétszerezése révén állítjuk elő. A hangolható infravörös lézersugár előállításához ugyanezen Nd:YAG lézer kilépő sugárzásának harmadik felharmonikusát (355 nm) állítjuk elő egy második KD*P kristályban, és ezt használjuk egy nemlineáris LBO (LiB_3O_5) kristályon alapuló optikai parametrikus oszcillátor (OPO) pumpálására. Ezt követően az OPO-ból kilépő, közeli infravörös tartományba eső hullámhosszú sugárzást a Nd:YAG lézer fundamentális sugárzásával egy nemlineáris AgGaS_2 kristályban keverve, különbségi frekvencia-keltési folyamat eredményeképpen nyerjük a hangolható infravörös lézersugarat, melynek hangolási tartománya $1000\text{--}4300\text{ cm}^{-1}$

A Nd:YAG lézer kb. 50 mJ impulzusenergiával rendelkezik, az OPG és DFG egységek pumpálásához 5-10 mJ nyalábenergia szükséges, az SFG méréseknél pedig a látható és infravörös nyalábok energiája $20\text{--}200\text{ }\mu\text{J}$ között van. A spektrométer optikai asztalra épített, kétutas, kétszernyős elrendezésű. A kétutas elrendezés lehetővé teszi, hogy az optikai rendszeren végzett minimális változtatással két egymástól eltérő mérőhelyen végezhesünk kísérleteket. Az első mérőhely atmoszferikus körülmények között történő méréseket tesz lehetővé, illetve kisméretű folyadék- vagy gázcella befogadására alkalmas. A második mérőhely

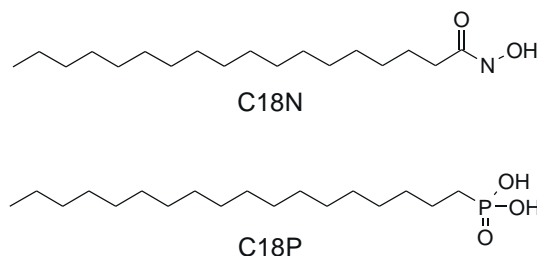


1. Ábra Az összegfrekvencia-keltési spektrométer felépítésének vázlata

gyanánt egy moduláris felületanalitikai mérőrendszer UHV/nagynyomású mérőkamrája szolgál. Mindkét mérőhely használata esetén két jelcsatorna működik. Az egyik csatorna a minta SFG jelének mérésére, a másik pedig referencia csatorna céljára szolgál. Referencia jelnek egy centroszimmetrikus ZnSe kristály tömbfázisbeli összegfrekvenciás jelét használjuk.

5. Az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia alkalmazása Langmuir-Blodgett rétegek vizsgálatára

Felületek célorientált módosítását mono- és multimolekuláris rétegek alkalmazásával érhetjük el. Nanorétegek létrehozására gyakorta alkalmazott módszer a molekulák önszerveződése,¹⁰ valamint a Langmuir-Blodgett (LB) technika.^{11,12} Molekulák önszerveződése spontán végbemenő folyamat, míg az LB filmfelviteli technika egy nagyon pontosan irányítható és ellenőrizhető eljárás, amely amfifil anyagok rendezett monorétegeinek átvitele folyadék-levegő határfelületről szilárd hordozóra. Vizsgálataink hosszú szénláncú hidroxámsavak és foszfonovegyületek üveg és fém (armcovas és réz) felületeken való viselkedésének jellemzésére irányulnak. A jelen munkában vizsgált sztearoil-hidroxámsav (C18N) és 1-foszfono-oktadekán (C18P) szerkezetét a 2. ábrán mutatjuk be. Ezen vegyületekből LB és önszerveződő technikával kialakított felületi mono- és multimolekuláris rétegekkel módosított szilárd hordozókról korábbi elektrokémiai és mikrobiológiai vizsgálatokkal kiderítettük, hogy ezek a nanorétegek mind a fémek korrózióját, mind mikroorganizmusok megtapadását nagymértékben gátolják.^{13,14}



2. Ábra Sztearoil-hidroxámsav (C18N) és 1-foszfono-oktadekán (C18P) szerkezet

A kísérleteink során használt sztearoil-hidroxámsavat ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CONHOH}$) a megfelelő acil-kloridból, az 1-foszfono-oktadekánt ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{P(O)(OH)}_2$) Michaelis-Arbusov reakcióval oktadecil bromidból és trietil

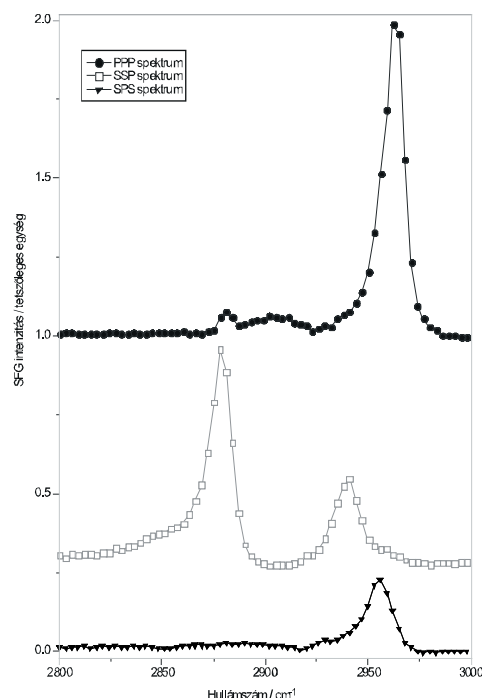
foszfidból laboratóriumunkban állítottuk elő. Az LB technika szubfázisaként használt ultratisztaságú vizet (18,2 MΩ·cm) ioncserélt víz és Millipore tisztító rendszer összekapcsolásával készítettük. Oldószerként analitikai tisztaságú kloroformot használtunk.

A vizsgálatokra az LB-rétegeket 10x14mm üveg, armcovas (99,8 % Fe) és nagy tisztaságú (99,99%) polikristályos réz hordozókra készítettük el. Az üveglapok tisztítására és előkezelésére krómkénsavat használtunk, majd a megtisztított üveglapokat H_2O_2 :cc. H_2SO_4 =1:2 arányú elegyében áztattuk. A fémhordozók felületének előkészítése csiszolással ill. gyémántpasztás polírozással történt.

A Langmuir filmeket LB készülék (NIMA Technology Ltd., 611D típusú) segítségével készítettük. A vizsgált anyagok kloroformos oldatából készített monomolekulás filmek izotermái alapján kiválasztottuk az LB-réteg készítéséhez az optimális körülményeket (pH=5,6; T=23°C). A különböző hordozókra 25mN/m felületi nyomásnál, 10mm/min sebességgel vittük át a rétegeket.

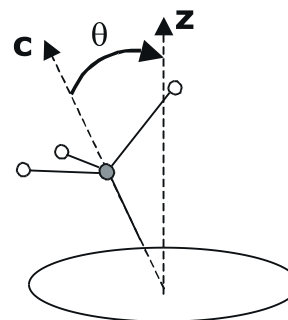
A Langmuir-Blodgett technikával készült mintákról a szokásos légköri szénhidrogén szennyezéstől származónál sokszorosan intenzívebb összefrekvenciás jel mérhető, amely arra utal, hogy mindegyik minta esetében sikeres volt egy poláris rendezettséget mutató réteg kialakítása. A korróziógátlás szempontjából fontosabb vas és rézfelületeken az összefrekvencia-keltési spektrumokat a hordozóról származó nemrezonáns jel bonyolítja. Az üveghordozóra felvitt rétegek spektrumai ezen interferenciától mentesek, így hasznos kiindulópontul szolgálnak az anyagrendszer vizsgálatában. A C18P és C18N LB monorétegek üveghordozón mért spektrumai egymáshoz nagyon hasonlóak, amiből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a terminális metilcsoportok elhelyezkedését, illetve az alkilláncok konformációját a fejcsoport milyensége nem befolyásolja jelentősen. A 3. ábrán mutatjuk be az üveghordozós C18N monoréteg *ppp*, *ssp*, és *sps* polarizáció-kombinációval felvett összefrekvencia-keltési spektrumait.

A 2800-3000 cm^{-1} tartományban felvett spektrumokban az alkilláncok metil- és metilén-csoportjaitól eredő rezgési sávokat találjuk meg, melyeknek asszignációja az irodalomból jól ismert.¹⁵ Az *ssp* polarizáció-kombinációval felvett spektrumokban két intenzív sáv jelenik meg ~2880 cm^{-1} és ~2940 cm^{-1} hullámszámmal, melyeket a metilcsoport szimmetrikus vegyértéknyújtási rezgéséhez (r^+), illetve ennek egy hajlítási rezgéssel alkotott Fermi rezonanciájához (r^+_{FR}) rendelhetünk. Kisebb intenzitással jelentkezik ~2960 cm^{-1} hullámszámmal a metil csoport antiszimmetrikus vegyértékrezgése, és egészen kis intenzitással megjelennek CH_2 csoportokra jellemző sávok is (szimmetrikus vegyértékrezgés (d^+) ~2850 cm^{-1} , antiszimmetrikus vegyértékrezgés (d^-) ~2900 cm^{-1}). A *ppp* spektrumokat a metil csoport antiszimmetrikus vegyértékrezgésének nagyobb energiájú komponense (r_a^-) dominálja ~2965 cm^{-1} hullámszámmal, míg az *sps* spektrumokban egyetlen sáv észlelhető ~2955 cm^{-1} hullámszámmal, melyet ugyanezen típusú rezgés kisebb energiájú komponenséhez (r_b^-) rendelhetünk.



3. Ábra Üveghordozós C18N LB monoréteg *ppp*, *ssp*, és *sps* összefrekvencia-keltési spektrumai

Mint a módszer ismertetésénél említettük, az összefrekvencia-keltési spektrumok analízisével lehetőség van a felületi molekulák, pontosabban azok egyes funkciós csoportjai, orientációjának meghatározására. Az irodalomban megtalálható többek között a felületi metilcsoportok elrendeződésének meghatározására kidolgozott módszer, melyet az alábbiakban ismertetünk.¹⁶



4. Ábra Metil csoport orientációja

Egy C_{3v} szimmetriával rendelkező metilcsoportnál az a_1 irreducibilis reprezentációhoz tartozó szimmetrikus vegyértéknyújtási rezgés (r^+) esetén a hiperpolarizálhatósági tenzornak csak két független, nullától különböző eleme van: $\alpha_{aac} = \alpha_{bbc}$ és α_{ccc} . A laboratóriumi koordináta-rendszer (i, j, k), és a molekuláris koordináta-rendszer (a, b, c) egységvektorai közti kapcsolatot a szokásos Euler szögek (ξ, θ, φ) adják meg. Amennyiben feltételezzük, hogy a metil csoportok a C_3 tengely (a molekuláris koordináta-rendszer c tengelye) körül szabadon foroghatnak, továbbá, hogy a felületi molekulák eloszlása z -tengely körüli forgatásra nézve nem mutat anizotrópiát a három Euler szögből

kettő egyenletes eloszlású, és így a CH_3 csoportok orientációját a C_3 tengely és a laboratóriumi z -tengely közti θ szög határozza meg (4. ábra), melynek eloszlását az $f(\theta)$ eloszlásfüggvény adja meg. Így a (10) képletből a szuszceptibilitási tenzor χ_{yyz} és χ_{zyy} elemeire a következő kifejezéseket kapjuk:

$$\begin{aligned}\chi_{yyz,s} &= \frac{1}{2} N_s \alpha_{ccc} [\langle \cos \theta \rangle (1+r) - \langle \cos^3 \theta \rangle (1-r)] \\ \chi_{zyy,s} &= \frac{1}{2} N_s \alpha_{ccc} [\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle] (1-r)\end{aligned}\quad (12)$$

ahol $r = \alpha_{aac} / \alpha_{ccc}$.

Az antiszimmetrikus vegyértékrezgés (r , e irreducibilis reprezentáció) esetén a hiperpolarizálhatási tenzor megmaradó elemei: $\alpha_{aaa} = -\alpha_{bba} = -\alpha_{abb} = -\alpha_{bab}$ és $\alpha_{caa} = \alpha_{cbb} = \alpha_{aca} = \alpha_{bcb}$. Azonos feltételezésekkel élve, mint az előbbi esetben, az alábbi eredményre jutunk:

$$\begin{aligned}\chi_{yyz,as} &= -\frac{1}{2} N_s \alpha_{aca} [\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle] \\ \chi_{zyy,as} &= \frac{1}{2} N_s \alpha_{aca} \langle \cos^3 \theta \rangle\end{aligned}\quad (13)$$

χ_{yyz} és χ_{zyy} kísérleti értékei az *ssp* és *sps* spektrumoknak a (9) egyenlethez történő illesztésével határozhatók meg a Fresnel együtthatók ismeretében. Gyakori, hogy az orientációeloszlás meghatározásához az $\chi_{yyz,s} / \chi_{yyz,as}$ vagy az $\chi_{zyy,as} / \chi_{yyz,as}$ arányt használják. Előbbi a $\chi_{eff,ssp}^{(2)}(r^+) / \chi_{eff,ssp}^{(2)}(r^-)$ hányadossal, vagyis a szimmetrikus és antiszimmetrikus vegyértéknyújtási rezgésekhez rendelt sávoknak az *ssp* spektrumból meghatározott illesztési amplitúdóinak hányadosával egyenlő. A $\chi_{zyy,as} / \chi_{yyz,as}$ arány pedig az antiszimmetrikus vegyértékrezgéshez rendelt sávoknak az *sps* és *ssp* spektrumokból meghatározott amplitúdóinak $\chi_{eff,sps}^{(2)}(r^-) / \chi_{eff,ssp}^{(2)}(r^-)$ hányadosából számítható a Fresnel együtthatók ismeretében.

Az $f(\theta)$ eloszlásfüggvényt nem ismerjük, egy gyakran alkalmazott feltételezés, hogy Gauss-függvény alakú:

$$f(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\theta-\theta_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (14)$$

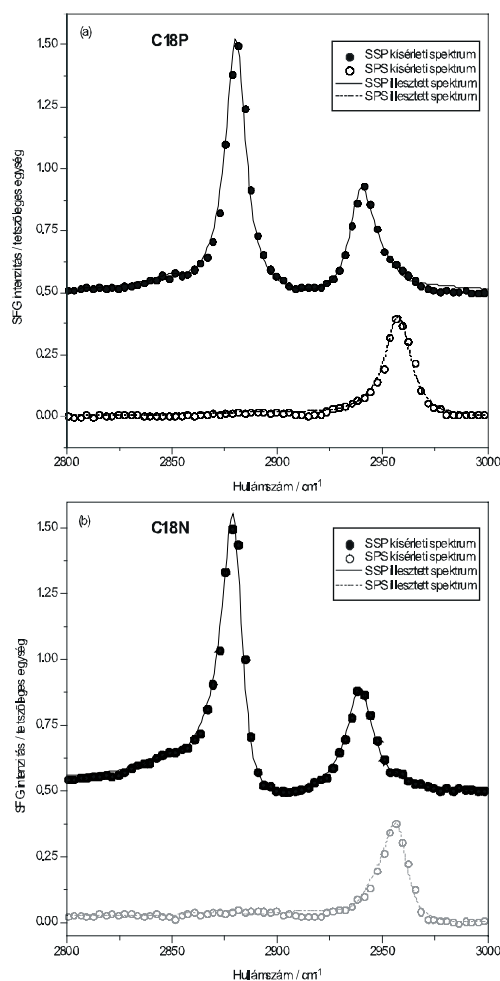
ahol θ_0 és σ az eloszlásfüggvény várható értéke és szórása. $\langle \cos \theta \rangle$ és $\langle \cos^3 \theta \rangle$ az eloszlásfüggvényből a:

$$\begin{aligned}\langle \cos \theta \rangle &= K \int_0^\pi \cos \theta f(\theta) \sin \theta d\theta \\ \langle \cos^3 \theta \rangle &= K \int_0^\pi \cos^3 \theta f(\theta) \sin \theta d\theta\end{aligned}\quad (15)$$

képletekkel számítható.¹⁷ K egy normalizációs konstans:

$$K = \left(\int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta \right)^{-1}.$$

Az 5. ábrán mutatjuk be az üveghordozós C18N és C18P minták *sps* és *ssp* polarizáció-kombinációval felvett kísérleti spektrumait és az ezekhez a (9) képlet alkalmazásával illesztett görbákat. Az illesztés során a fent ismertetett hozzárendelésnek megfelelően mindkét polarizáció-kombináció esetében öt rezgési sáv (r^+ , r_{FR}^+ , r^- , d^+ , d^-) jelenlétét tételeztük fel. Az illesztési paramétereket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

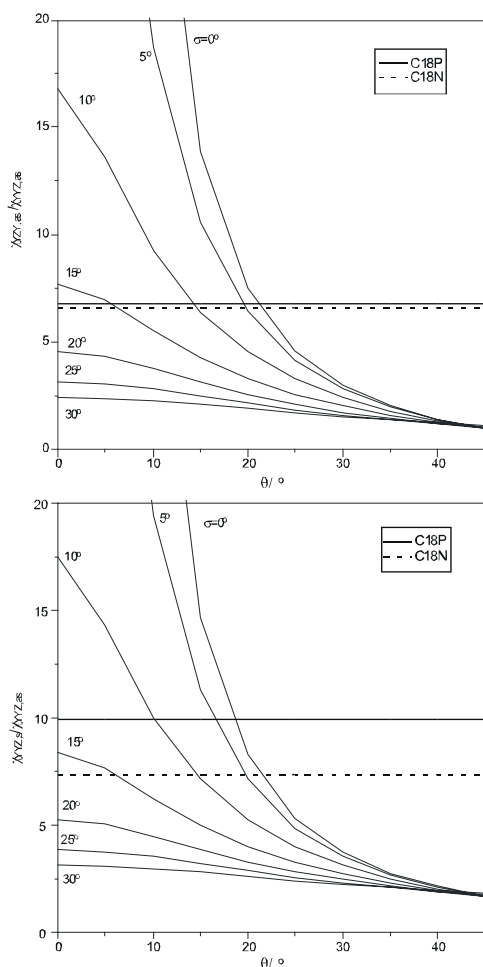


5. Ábra Üveghordozós C18P (a) és C18N (b) LB monorétegek kísérleti és illesztett *ssp* és *sps* spektrumai.

1. Táblázat. Üveghordozós C18N és C18P minták *sps* és *ssp* spektrumainak illesztési paraméterei

Hozzárendelés	ω_m (cm^{-1})	Γ_m (cm^{-1})	$\chi_{eff,ssp}^{(2)}(m)$	$\chi_{eff,sps}^{(2)}(m)$
C18P				
$\text{CH}_2(\text{s}) d^+$	2850.9	9.075	0.681	-0.088
$\text{CH}_3(\text{s}) r^+$	2880.6	5.844	5.516	-0.089
$\text{CH}_2(\text{as}) d^-$	2909.9	20.0	-0.262	0.577
Fermi r_{FR}^+	2939.2	7.432	4.296	-0.061
$\text{CH}_3(\text{as}) r^-$	2958.0	7.330	-0.388	4.865
C18N				
$\text{CH}_2(\text{s}) d^+$	2853.4	4.415	0.193	-0.082
$\text{CH}_3(\text{s}) r^+$	2880.0	5.752	5.928	0.191
$\text{CH}_2(\text{as}) d^-$	2917.7	20.0	0.659	0.229
Fermi r_{FR}^+	2939.7	7.893	5.169	-0.629
$\text{CH}_3(\text{as}) r^-$	2957.8	7.048	0.508	3.796

Az 6. ábrán bemutatott görbeseregek a (12) és (13) képletek alapján számított elméleti $\chi_{yyz,s} / \chi_{yyz,as}$ és $\chi_{zyy,as} / \chi_{yyz,as}$ hányadosokat ábrázolják az $f(\theta)$ eloszlásfüggvény θ_0 és σ paramétereinek függvényében ($\sigma = 0$ a metil-csoport θ dőlésszögére vonatkozóan δ -függvény eloszlásnak felel meg). Az ábrán berajzoltuk a spektrumokból számított hányadosokat is, mind a C18N mind pedig a C18P üveghordozós LB monoréteg esetében. A két minta esetén számított hányadosokra egymáshoz nagyon közeli értéket



6. Ábra Kísérleti, valamint számított elméleti $\chi_{yz,s}/\chi_{yz,as}$ és $\chi_{yz,as}/\chi_{yz,as}$ hányadosok.

kaptunk, ami a spektrumok nagymértékű hasonlósága miatt várható is volt. A számított görbék és a kísérletileg meghatározott értékek alapján azt találjuk, hogy a C18N és C18P üveghordozós LB monorétegek metilcsoportjainak C_3 forgástengelye a felület normálisával kb. 20° -nál kisebb szöget zár be. Hosszú alkilánccok esetében a metilcsoportok forgástengelye és a molekula hossz tengelye egymással kb. 34° -os szöget alkot. A θ dőlésszög meghatározásánál alkalmazott közelítéseket valamint a mérés és spektrumillesztés hibáit figyelembe véve, a kapott eredmény alapján megállapíthatjuk, hogy a C18N és C18P molekulák alkiláncai az üveghordozó felületére közel merőlegesen helyezkednek el.

A C18P és C18N molekulákból LB módszerrel kialakított monorétegeket réz- és vashordozó felületén is vizsgáltuk. A a fémfelületekre vonatkozó kiválasztási szabályok (metal surface-selection rules) értelmében s polarizációjú IR sugár nem képes dipólusmomentumot indukálni, így az összefrekvencia-keltési spektrumokat az *ssp* és *ppp* polarizáció-kombinációval vettük fel. Most csak a *ppp* spektrumok ismertetésére térünk ki. A 7. ábrán hasonlítjuk össze az üveg-, réz-, és vashordozó felületén létrejövő C18P és C18N LB-monorétegek *ppp* összefrekvencia-keltési spektrumait. Megállapíthatjuk, hogy a különböző hordozók felületén kialakított minták spektrumai egymástól jelentős mértékben eltérnek. Továbbá üveg- és rézfelületen

az eltérő fejcsoportot tartalmazó minták spektrumainak összehasonlításakor nem tapasztalunk számottevő különbséget, vashordozó esetén azonban a C18N és C18P minta *ppp* spektrumai jelentős eltéréseket mutatnak.

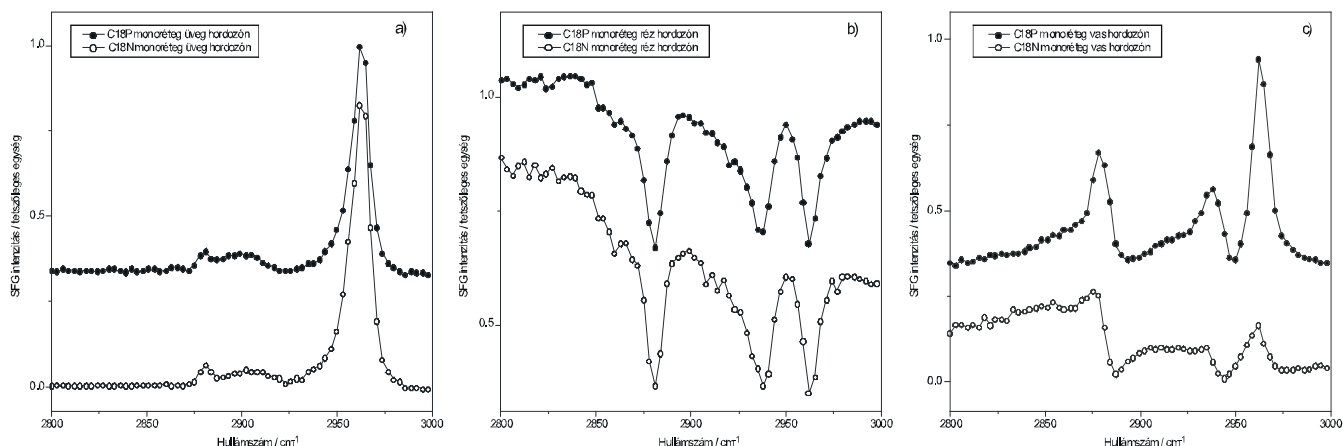
A különböző hordozók felületén kialakított rétegek összefrekvencia-keltési spektrumai közötti különbségeket egyrészt az egyes hordozók törésmutatóiban, és ezeken keresztül a Fresnel koeficiensekben, másrészt a hordozókról érkező nemrezonáns hozzájárulásban jelentkező különbségek magyarázzák. Mint a (9) egyenlet kapcsán említettük, a *ppp* spektrumok esetén az LB rétegről származó rezonáns jel minden csúcs esetén eltérő fázissal kombinálódik a hordozó nemrezonáns jelével. Vas- és rézfelületen a fémhordozóról származó nemrezonáns járulékok igen erős, ennek az LB rétegről érkező jellel való interferenciája okozza a spektrumokban tapasztalható negatív és derivált jellegű csúcsalakokat. A szakirodalom tanúsága szerint hidroxámsav molekulák képesek fémionok, köztük vas és réziononok komplexálására.¹⁸⁻²¹ A létrejövő komplexek bizonyos koncentráció- és pH-tartományokban rendelkeznek elnyeléssel a látható tartományban. Feltételezhető, hogy a hidroxámsav molekulák és a felületi vasionok közötti komplexképződés, illetve a komplexekben találhatóakhoz hasonló kölcsönhatások kialakulása szolgálhat magyarázatul a vashordozós C18N és C18P mintákról származó nemrezonáns hozzájárulás mértékében, és ezen keresztül a *ppp* spektrumaikban jelentkező különbségre.

A fémhordozós minták spektrumai esetében is elvégeztük a (9) egyenlethez történő illesztést. Az illesztésnél kapott eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy az LB technikával mindhárom hordozón homogén, rendezett réteg alakítható ki a vizsgált molekulákból.

Akilihidroxámsavakból és alkilfoszfonsavakból nemcsak LB technikával, hanem önszerveződéssel is kialakíthatók korrózióvédő bevonatok fémfelületeken.^{22,23} Az önszerveződő rétegek kialakulásának időfüggését is tanulmányoztuk vas és réz felületen, továbbá a kialakult réteg szerkezetét az LB technikával készült rétegek szerkezetével hasonlítottuk össze.²⁴ Az önszerveződő rétegek végleges rendezettségének kialakulásához az egyes hordozó/adszorbens párok esetén eltérő időre van szükség, azonban az összefrekvencia-keltési spektrumok tanúsága szerint mindegyik esetben a kialakuló réteg rendezettsége megközelíti az LB technikával kialakított réteg rendezettségét.

6. Fehérjeadszorpció folyamatok vizsgálata

Az összefrekvencia-keltési spektroszkópia rendkívül érdekes alkalmazási területe fehérjeadszorpció folyamatok nyomonkövetése.²⁵⁻²⁹ A fehérjeadszorpció az egyik legfontosabb folyamat, ami a biológiai folyadékokkal érintkező szilárd felületeken lejátszódik. Ismeretes például, hogy az élő szervezet és az abba a hiányzó szövetek pótlására beültetett implantátum kölcsönhatásának első lépése fehérjék adszorpciója az implantátum felületére. A további eseményeket, mint a sejtek megtapadását, a beinduló gyulladásos folyamatokat illetve az implantátum integrálódását a kezdetben kialakult fehérje adszorbátumok természete döntő mértékben



7. Ábra C18P és C18N monorétegek *ppp* polarizáció-kombinációval felvett összefrekvencia-keltési spektrumai (a) üveg-, (b) réz-, és (c) vashordozó felületén.

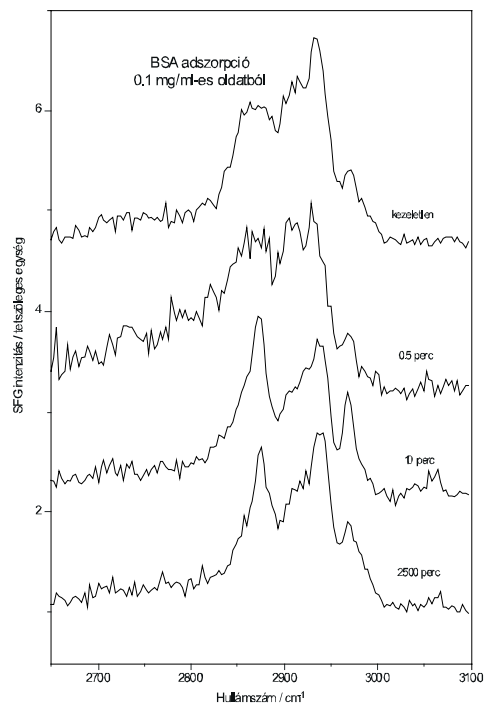
befolyásolja. Az összefrekvencia-keltési spektroszkópiát felületérzékenysége, roncsolásmentes jellege alkalmassá teszi a legkülönbözőbb reális határfelületek, így az implantátum/élő szervezet határfelület modelljeként felfogható fehérje oldat/szilárd felület *in situ* molekuláris szintű jellemzésére. A fehérje molekulák kötődésének illetve egyes konformációs tulajdonságainak jellemzésére alkalmas információt ad az adszorbeált réteg C-H, esetleg N-H és O-H rezgéseinek megfigyelése. A fehérjék konformációs tulajdonságairól további adatokat szolgáltatnak a molekulák amid sávjaitól származó SFG spektrumok.³⁰ A következőkben a mondottakat természetes oxiddal borított titán felületen végbemenő albumin adszorpció példájával illusztráljuk, amellyel kapcsolatos további eredményeink a 7. hivatkozásban találhatók. A kísérleteket Prof. Zhan Chen laboratóriumában (University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA), nemzetközi együttműködés keretében végeztük.

Kitűnő mechanikai tulajdonságainak és korrózióállóságának köszönhetően a titán a leggyakrabban alkalmazott biokompatibilis anyagok egyike. Felületanalitikai vizsgálatokból jól ismert, hogy az atmoszférának kitett titán felületét néhány nm vastagságú védő oxidréteg borítja, amelyre 1-2 nm vastag, főként szénhidrogén tartalmú szennyeződés adszorbeálódik.³¹ Noha a szennyező réteg különböző kémiai és fizikai kezelésekkel jórészt eltávolítható, a C-H tartományban felvett spektrumok tanúsága szerint a szennyeződés elhanyagolható mértékben befolyásolja az adszorbeált fehérjemolekulák szerkezetét.⁷

Bár az albumin monomolekuláris réteget képez az oxidos Ti felületén, közvetett mérésekből (pl. elektrokémiai mérések vagy ellipszometria) ismeretes, hogy az adszorbeált molekulák konformációja lassan változik az adszorpció folyamán.^{32,33} Ezt a megfigyelést saját összefrekvencia-keltési spektroszkópiai adataink is alátámasztják, amint az a 8. ábrán látható.

A spektrumokat a *ppp* polarizáció-kombinációban vettük fel, ami fém felületeken általában a legintenzívebb jelet szolgáltatja. A kezletlen mintán az atmoszférikus szénhidrogén szennyeződésre jellemző, metil- és metilén eredetű rezgéseket egyaránt tartalmazó spektrum mérhető.

Fél perc adszorpció nem vezetett lényeges változásokhoz, bár az albumin molekulához rendelhető aromás rezgések (3060 cm^{-1} körül) megjelenése a fehérjeadszorpció megindulására utal. Néhány perces adszorpciós idő elteltével jelentősen megváltozott a spektrum jellege. A megtisztított titán felületen mért spektrumokkal való összehasonlítás igazolta, hogy a kapott jelek egyértelműen az albumin



8. Ábra. Marha szérum albumin (bovine serum albumin, BSA) adszorpciója 0.1 mg/ml koncentrációjú vizes oldatból tisztított Ti felületre. A spektrumokat a leöblített és megszáritott minta levegő-szilárd határfelületén mértük. A spektrumok melletti számok az adszorpciós időre utalnak.

rétegtől származnak.⁷ A spektrumokat az említett aromás jelek mellett az albumin molekula hidrofób oldalláncainak metil csoportjaitól származó csúcsok (2875 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} , 2965 cm^{-1}) dominálják, kisebb intenzitással azonban metilén eredetű sávok is megfigyelhetők 2850 cm^{-1} és 2920 cm^{-1} környékén.

A 10 perc és a 2500 perc adszorpciós idő után mért spektrumokat összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a legnagyobb változás a 2965 cm^{-1} -nél található antiszimmetrikus metil rezgéshez rendelt csúcs relatív intenzitásának csökkenése a többi metil eredetű csúcséhoz képest. Modellszámításokkal igazolható, hogy a megfigyelt változás a metil csoportok rendezettségének növekedésével hozható kapcsolatba.⁷ Kézenfekvő, hogy az adszorpciós folyamat kezdetén az adszorbeált réteg viszonylag „laza” szerkezetű, a molekulák szétterülnek a felületen, ami a hidrofób oldalláncok viszonylag szélesebb orientációeloszlásához vezet. Hosszabb adszorpciós idő után az adszorbeált réteg „tömörebb” lesz, kompaktabb molekulákkal, amelyek metil csoportjai rendezettebb eloszlást mutatnak. A leírt szerkezeti változások összhangban vannak egyéb, indirekt mérések eredményeivel.^{32,33}

7. Katalitikus folyamatok *in situ* vizsgálata.

A határfelületi jelenségek egyik fontos területe a heterogén katalízis. Mint említettük, az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia felület-specifikus, vagyis lehetőség van a felületen adszorbeált specieszek vizsgálatára anélkül, hogy a tömbi fázisból érkező jelek a mérést zavarnák. Ennek igen nagy jelentősége van katalitikus reakciók működés közbeni – *in situ* – vizsgálatokhoz. A katalizátor felépítése, a felületi katalitikus centrumok kialakítása, illetve a centrumokhoz tartozó valódi köztitermékek szerkezete és az azokból levezethető felületi átalakulás eredményeként létrejövő termékek mennyisége és szelektív képződése a legfontosabb információ, amelyeket az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia felhasználásával nyerhetünk. Nagyon lényeges, hogy a és a reakcióban részt nem vevő úgynevezett „spektátor” specieszek megkülönböztethetők a reakció valódi köztitermékeitől. A végső cél a katalizátor felületi szerkezete és aktivitása illetve szelektivitása közötti kapcsolat feltérképezése, aminek alapján lehetségessé válhat a katalizátor határfelületének módosítása és így az ún. „reakcióra szabott” határfelület kialakítása.

Ehhez a Laboratóriumban meglévő és fejlesztés alatt álló UHV berendezés megfelelő háttérrel nyújt. A készülék tartalmaz XPS és UPS spektrométert, valamint a felület tisztításához szükséges Ar ion bombázást, elektronsugaras párologtatást. Terveink szerint a készülékhez a későbbiekben csatlakozik majd STM/AFM berendezés. A megfelelő *in situ* minta átadó rendszer segítségével a minta egy hűthető/fűthető manipulátorral ellátott cellába vihető át, ahol a felületi adszorbeált réteg szerkezete vizsgálható az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia segítségével, valamint katalitikus reakciókat is tanulmányozhatunk majd. Így várható, hogy kísérleteinkben összefüggést találhatunk egyrészt a felület morfológiája és elektron szerkezete és a katalitikus reakcióhoz vezető felületi képződmény szerkezete, illetve a katalitikus reakció aktivitása és szelektivitása között.

Mivel a heterogén katalitikus vizsgálatok Laboratóriumunkban jelenleg csak a készülékfejlesztés és az előkísérletek szakaszában tartanak, az alábbiakban néhány külföldi kutatócsoportnak ebben a témában az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia alkalmazásával kapott eredményére hívjuk fel a figyelmet.

Az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia bevezetése a heterogén katalízis eszköztárába G.A. Somorjai (Berkeley, Amerikai Egyesült Államok) nevéhez fűződik. Laboratóriumából kerültek ki az első dolgozatok, melyekben az összegfrekvencia-keltési spektroszkópiát alkalmazták katalitikus reakciók intermediereinek tanulmányozására nagy nyomásokon, egykristály modell katalizátorokon.^{34,35} A tanulmányozott reakciók között volt az etilén és más olefinek hidrogénezése platina egykristály modell katalizátorokon. Megállapították, hogy a termékekhez vezető köztitermék a π -kötésű olefin, míg az erősen kemisorbeált speciesek nem eredményeznek reakcióterméket.³⁶⁻³⁹ Somorjai laboratóriumában tanulmányozták a CO adszorpcióját és oxidációját is Pt egykristály felületeken. Azonosították a nagy nyomású katalitikus oxidáció köztitermékeit,⁴⁰ tanulmányozták a CO disszociációját,^{41,42} és az adszorbeált CO kötődési állapotát a nyomás függvényében.^{41,43}

C. Hirose és K. Domen laboratóriumában (Yokohama, Japán) hangyasav és propionsav, valamint propionát és formiát gyökök adszorpcióját vizsgálták összegfrekvencia-keltési spektroszkópiával Ni,⁴⁴ NiO,⁴⁵ MgO⁴⁶ és Pt⁴⁷ egykristályok felületén. Az általuk használt, pikoszekundumos lézerpulzusokkal kiváltott „hőmérsékletugrás” módszerével⁴⁸ a felületi termikus dekompozíciós reakciók köztitermékeit tudták sikeresen azonosítani. Ugyanez a csoport CO és NO adszorpcióját is tanulmányozta különböző fém egykristály felületeken.^{49,50}

H.-J. Freund és G. Rupprechter kutatócsoportjában (Berlin, Németország) elsősorban a CO adszorpcióját és reakcióit tanulmányozták Pd és Pt egykristály és oxidhordozós nanorészecske modellkatalizátorok felületén.⁵¹⁻⁵⁴

A fentiekben ismertetett területek (Langmuir-Blodgett és önszerveződő rétegek, biomolekuláris adszorpció, heterogén katalízis) mellett az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia a felületkémia számos más területén került alkalmazására. A teljesség igénye nélkül megemlítenék néhányat: polimerfelületek jellemzése,⁵⁵⁻⁵⁷ felületaktív anyagok oldat/levegő határfelületének tanulmányozása,^{58,59} valamint elektrokémiai határrétegek vizsgálata.⁶⁰

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki az OTKA (T047368, F043533, T035122 és T034920) és az NKFP (3A/0059/2002) támogatásáért.

Hivatkozások

- Williams, C.T.; Beattie, D.A. *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 545-576.
- Shen, Y.R. *Nature* **1989**, *337* 6207, 519-525.
- Bain, C. D. J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1281-96.;
- Richmond, G. L. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 357-389.
- Shen, Y.R. *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons: New York, **1984**.
- Shen, Y. R. in *Frontiers in Laser Spectroscopy*, Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi” Course CXX, eds. Hänsch, T.; Inguscio, M. North Holland, Amsterdam, pp. 139–165, **1994**.
- Pásztai, Z.; Wang, J.; Clarke, M. L.; Chen, Z. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7779-7787.

8. Zhuang, X.; Miranda, P.B.; Kim, D.; Y.R. Shen, *Phys. Rev. B.* **1999**, 59, 12632-12640.
9. <http://www.ekspla.com/products/SFG/sfg1.htm>
10. Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533-1554.
11. Blodgett, K.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1007.
12. Blodgett, K.A. *Phys. Rev.* **1937**, 51, 964.
13. Telegdi, J.; Rigó, T.; Kálmán, E. *Corr. Eng. Sci. Techn.* **2004**, 39, 65.
14. Telegdi, J.; Rigó, T.; Beezner, J.; Kálmán, E. *Surface Eng. nyomdában.*
15. MacPhail, R. A.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G.; Elliger, C. A. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 334.
16. Hirose, C.; Akamatsu, N.; Domen, K. *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 1051-1072.
17. Simpson, G. J.; Rowlen, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2635-2636, Supporting Information.
18. Farkas, E.; Kozma, E.; Pethő, M.; Herlihy, K.M.; Micera, G. *Polyhedron* **1998**, 17, 3331-3342.
19. Farkas, E. A. Enyedy, É.A.; Micera, G.; Garribba E. *Polyhedron* **2000**, 19, 1727-1736
20. Farkas, E. Enyedy, É.A.; Zékány, L.; Deák, Gy. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, 83, 107-114
21. Farkas, E.; Csóka, H. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, 89, 219-226.
22. Folkers, J.P.; Gorman, C.B.; Laibinis, P.E.; Buchholz, S.; Whitesides, G.M.; Nuzzo, R.G. *Langmuir* **1995**, 11, 813-824.
23. Sonnenschein, M.F.; Cheatham, C.M. *Langmuir* **2002**, 18, 3578-3584.
24. Keszthelyi, T.; Pászti, Z.; Rigó, T.; Hakkel, O.; Telegdi, J.; Gucci, L. *közlésre előkészítve.*
25. Kim, G.; Gurau, M.; Kim, J.; Cremer, P. S. *Langmuir* **2002**, 18, 2807
26. Wang, J.; Buck, S. M.; Even, M. A.; Chen, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13302.
27. Kim, J.; Somorjai, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3150.
28. Wang, J.; Buck, S. M.; Chen, Z. *Analyst* **2003**, 128, 773.
29. Koffas, T. S.; Kim, J.; Lawrence, C. C.; Somorjai, G. A. *Langmuir* **2003**, 19, 3563.
30. Wang, J.; Even, M.A.; Chen, X.; Schmaier, A.H.; Waite, J.H.; Chen, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9914.
31. Lausmaa, J. *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **1996**, 81, 343.
32. Jackson, D. R.; Omanovic, S.; Roscoe, S. G. *Langmuir* **2000**, 16, 5449.
33. Giacomelli, C. E.; Esplandiú, M. J.; Ortiz, P. I.; Avena, M. J.; De Pauli, C. P. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 218, 404.
34. Cremer, P.S.; McIntyre, B.J.; Salmeron, M.; Shen, Y.R.; Somorjai, G.A. *Catal. Lett.* **1995**, 34, 11-18.
35. Cremer, P.S.; Stanners, C.; Niemantsverdriet, J.W.; Shen, Y.R.; Somorjai, G.A. *Surf. Sci.* **1995**, 328, 111-118.
36. Cremer, P.S.; Su, X.; Shen Y.R.; Somorjai, G.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2942-2949.
37. Cremer, P.S.; Su, X.; Shen Y.R.; Somorjai, G.A. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16302-16309.
38. Cremer, P.S.; Su, X.; Shen Y.R.; Somorjai, G.A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 4717-4722.
39. Su, X.; Shen Y.R.; Somorjai, G.A. *J. Mol. Catal. A* **1999**, 141, 9-19.
40. Su, X.; Cremer, P.S.; Shen Y.R.; Somorjai, G.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3994-4000.
41. Kung, K. Y.; Chen, P.; Wei, F.; Shen, Y. R.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* **2000**, 463, L627-L633.
42. McCrear, K.; Parker, J. S.; Chen, P.; Somorjai, G.A. *Surf. Sci.* **2001**, 494, 238-250.
43. Su, X.; Cremer, P.S.; Shen Y.R.; Somorjai, G.A. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3858-3860.
44. Noguchi, H.; Okada, T.; Onda, K.; Kano, S.S.; Wada A.; Domen K. *Surf. Sci.* **2003**, 528, 183-188.
45. Bandara, A.; Kubota, J.; Onda, K.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C. *Surf. Sci.* **1999**, 433-435, 83-87.
46. Yamamoto, H.; Watanabe, N.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 4734-4744.
47. Hirose, C.; Ishida, H.; Iwatsu, K.; Watanabe, N.; Kubota, J.; Wada, A.; Domen, K. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 5948-5956.
48. Domen, K.; Bandara, A.; Kubota, J.; Onda, K.; Wada, A.; Kano S.S.; Hirose, C. *Surf. Sci.* **1999**, 427-428, 349-357.
49. Bandara, A.; Kano S.S.; Onda, K.; Katano, S.; Kubota, J.; Domen, K.; Hirose, C.; Wada, A. *Bull. Chem. Soc. Japan* **2002**, 75, 1125-1132.
50. Hirose, C.; Bandara, A.; Dobashi, S.; Kubota, J.; Onda, K.; Wada, A.; Domen K.; Kano, S.S. *Surf. Sci.* **1997**, 387, 312-319.
51. Rupprechter, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 4621-4632.
52. Unterhalt H.; Galletto, P.; Morkel, M.; Rupprechter, G.; Freund H.J. *Phys. Status Solidi A* **2001**, 188, 1495-1503.
53. Unterhalt, H.; Rupprechter, G.; Freund, H.J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 356-367.
54. Galletto, P.; Unterhalt H.; Rupprechter G. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 367, 785-790.
55. Gracias, D.H.; Chen, Z.; Shen, Y.R.; Somorjai, G.A. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 930-940.
56. Wang, J.; Pászti, Z.; Even, M.A.; Chen, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7016-7023.
57. Tóth, A.; Ujvári, T.; Bertóti, I.; Szilágyi, E.; Keszthelyi, T.; Juhász A. *Surf. Interface Anal.* **2004**, 36, 1041-1043.
58. Bell, G.R.; Bain, C. D.; Ward, R.N. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 515-523.
59. Varga, I.; Keszthelyi, T.; Mészáros, R.; Hakkel, O.; Gilányi, T. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 872-878.
60. Tadjeddine, A.; Pluchery, O.; Le Rille, A.; Humbert, C.; Buck, M.; Peremans, A.; Zheng, W. Q. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 473, 25-33.

A non-linear optical method for the in-situ investigation of interfacial phenomena: sum-frequency vibrational spectroscopy and its applications

Sum-frequency vibrational spectroscopy (SFS) is a second-order nonlinear optical technique that, due to its inherent surface specificity, has been widely used for the investigation of interfacial phenomena. Here we outline the basic theory behind this technique and present an illustrative example to demonstrate the use of SFS

in the field of surface modifications. LB layers and self assembled monolayers of alkylhydroxamic acids and alkylphosphonic acids on glass, copper and iron substrates have been studied. The monolayers on metal surfaces are relevant model systems from the point of corrosion inhibition.

A peremszög-mérések alternatív értelmezéséről

PÁSZLI István^a és MOHAMMEDNÉ ZIEGLER Ildikó^{b,*}

^a Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék, Pázmány Péter sétány 2., 1117 Budapest

^bMTA- Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, Pusztaszeri út 59-67., 1251 Budapest

1. Bevezetés

A nedvesedés-elméleti vizsgálatok - elvi és gyakorlati szempontból egyaránt - legfontosabb célkitűzése a szilárd-, ill. a fluid fázisok illeszkedését „megszabó” releváns fizikai változók (pl. a θ_L felületi feszültségek, $\{\theta_{ij}\}$ peremszög i és j indexe lehet V , L , és S , ami rendre a gáz, folyadék és szilárd halmazállapotra utal} ill. a $\cos\theta_L$, az ún. Rehbinderszám) és a köztük fennálló összefüggések megadása¹⁻⁴ (a továbbiakban a θ_L peremszög A szilárd-felületi feszültségek direkt módon nem mérhetők meg (becslés is csak speciális anyagi együttes - pl. csillám-felszín⁵ - esetén adható). A mennyiség indirekt meghatározását az illeszkedést leíró Young-egyenlet⁶ kizárólagos felhasználása nem biztosítja (a számíthatóság csak azonos számú független változóból, ill. egyenletből álló algebrailag határozott rendszer esetén lehetséges). A határozatlanság az ún. konstruktív (pl. a Good-Girifalco-, Fowkes-, stb. egyenlet⁷⁻⁹) alkalmazásával sem szüntethető meg: az ezirányú kísérletek mindegyike - az elmúlt ötven évben végzett intenzív és számos részmegállapítást eredményező kutatás¹⁰⁻²² ellenére - alapjában véve sikertelen maradt.

A szilárd felszíni feszültségek viszonylag egyszerű meghatározására kínál lehetőséget a kapillaritás ún. paraméteres reprezentációja. Az apparátus az általános dimenzió-egyenletre (un. Wallot-formula²³⁻³⁰) támaszkodik: igazolható^{31,32}, hogy a $\{\varphi, \psi\}$ szomszédos fázisok saját - „individuális” - járulékait az $S_{\varphi\psi}$ fázishatárreteg kollektív jellegű $\gamma_{\varphi\psi}$ felületi feszültségében kizárólag a tömb-fázis mennyiségektől függő χ_φ , ill. χ_ψ tenzió-paraméterek határozzák meg, a felületi feszültség az utóbbiak

$$\gamma_{\varphi\psi} = \chi_\varphi \chi_\psi \quad (1)$$

szorzata. A fázishatárreteg kollektív változói tehát - a termodinamikai egyensúly következményeként - individuális jellegű tömb-fázismennyiségekre szeparálhatók, ill. a klasszikus felületi összefüggések paraméterekkel is kifejezhetők. A fázisokat új típusú anyagi állandókat egyénileg jellemző $\chi_{\varphi,\psi,\dots}$ szubsztanciális paraméterek a kapillaritás individuális reprezentációjának (más néven tenzió-parameters módszer) kardinális fizikai mennyiségei; a rendszer kapillaris állapota egyértelműen adott, ha a paraméterek mind ismertek.

Az (1) összefüggés bevezetésével a felületi feszültségek maradéktalan hozzáférhetőségét biztosító bővített deskriptív modell alakítható ki. Az apparátus alkalmazását a szilárdfelszíni (felületi-) feszültségek „mérésében” néhány - peremszögekre vonatkozó - adat kiértékelése kapcsán mutatjuk be.

2. A paraméterek meghatározása

A szimultán egyensúlyokban egy-egy fázis paramétere a többi fázissal fennálló kölcsönhatások mindegyikében szükségképp ugyanakkora: a mennyiség tehát a szóbanforgó fázist tartalmazó bármely rendszer vizsgálatával is megállapítható. A folyadékok tenzió-paraméterei három - egymással egyensúlyt tartó - folyadék- fázispár felületi feszültség adataiból a (1) egyenlet alapján a

$$\chi_1 = \sqrt{\chi_1^2} = \sqrt{\frac{\chi_1 \chi_2}{\chi_2 \chi_3}} \chi_1 \chi_3 = \sqrt{\frac{\gamma_{12}}{\gamma_{23}}} \gamma_{13} \quad (2)$$

(ill. az indexek ciklikus permutációjával kapható) formula felhasználásával határozhatók meg. Gőzfázisokra szabadfelszíni feszültség és a folyadék tenzió-paramétere ismeretében a

$$\chi_V = (\chi_V \chi_L / \chi_L) = (\gamma_{LV} / \chi_L) \quad (3)$$

kifejezés alapján számítható a tenzió-paraméter. Az 1. táblázat néhány - mért mennyiségekből³³ meghatározott - fluid tenzió-paramétert tartalmaz. A szilárd fázis szubsztanciális paramétere a Young-egyenlet alapján állapítható meg. A tradicionális összefüggés kollektív réteg-mennyiségeket tartalmaz,

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} (\cos \theta_L) \quad (4)$$

míg a fázisokat egyénileg jellemző változókkal történő leírással (tömören fogalmazva individuális reprezentációban vagy) a fázisok paraméterei viszonyát

$$\frac{|(1/\chi_L) - (1/\chi_V)|}{(1/\chi_S)} = |\cos \theta_L| \quad (5)$$

fejezi ki. A szilárd paraméter a

$$\chi_S = \left| \frac{\gamma_{LV}}{\chi_V - \chi_L} \cos \theta_L \right| \quad (6)$$

kifejezés szerint a nedvesítő fluid fázispár paraméterei és a kísérletesen meghatározott Rehbinderszám felhasználásával számítható.

A 2. táblázat Kwok^{34,35} sík polimerfelszínekre, ill. bevonatokra vonatkozó nagy pontosságú peremszög-adatai felhasználásával - a σ - szórás figyelembe vételével - számított paramétereket tartalmaz.

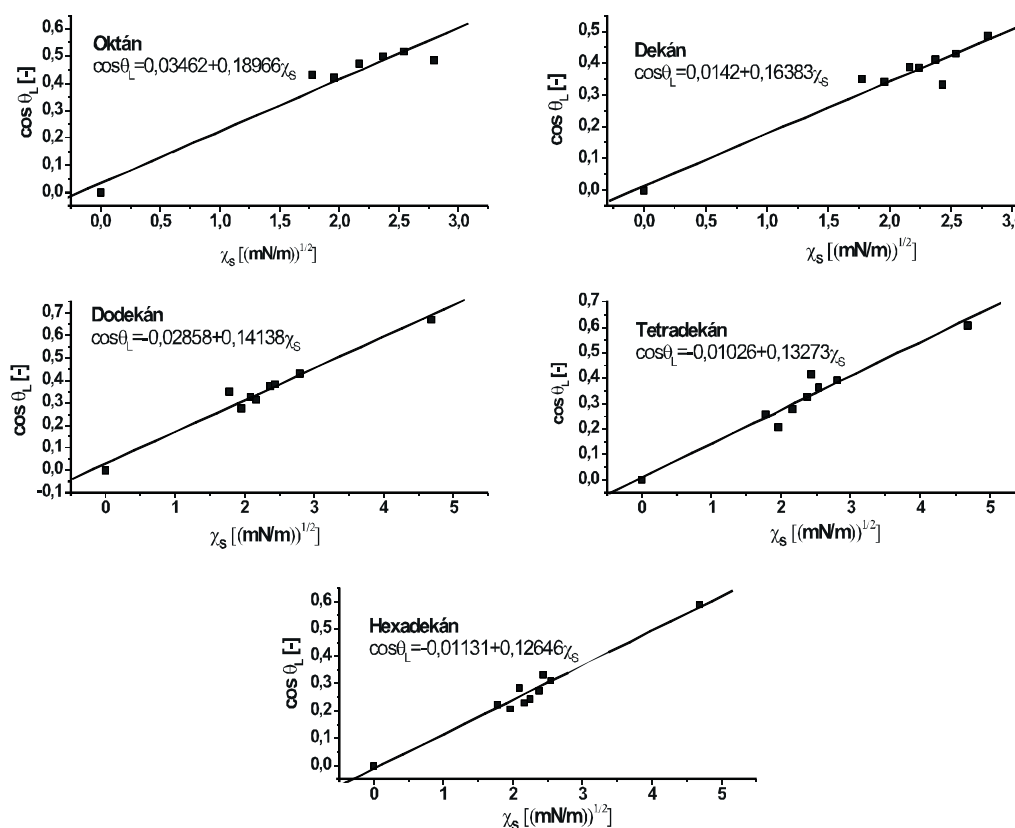
A paraméterek meghatározhatóságát az (1) egyenlet tehát maradéktalanul biztosítja.

*Mohammedné Ziegler I., jelenlegi cím: Richter Gedeon Rt., Minőségirányítási Főosztály, Esztergomi út 27., 2510 Dorog, Tel.: +(33)-530-000/309; fax: +(33)-530-013; e-mail:mohazihu@yahoo.com vagy mohammedne@richter.hu.

1. Táblázat. Felületi feszültség adatokból¹³ számított tenzióparaméterek szobahőmérsékleten^a

Folyadék	γ_{LV}	$\gamma_{L,víz}$	$\gamma_{L,Hg}$	χ_L	χ_V
Hexán	19,50	51,20	380,0	7,16	2,72
Heptán	20,30	50,70	377,0	7,11	2,86
Oktán	21,70	50,90	375,0	7,07	3,07
Víz	72,40	-	380,0	7,16	10,11
Higany	480,00	380,00	-	53,06	9,05

^aA felületi feszültséget $[\gamma] = (mN/m)$, a szubsztanciális paramétereket $[\chi] = (mN/m)^{1/2}$ egységekben adtuk meg.

1. Ábra. Azonos fluid fázispárral különböző szilárd felületeken nyert peremszög adatokból^{34,35} adódó egyenesek

3. Az individuális reprezentáció és a Young-egyenlet

Az (5) „paraméteres” Young-egyenletből az $|(1/\chi_V) - (1/\chi_L)| = \Delta_{LV}$ jelöléssel adódó

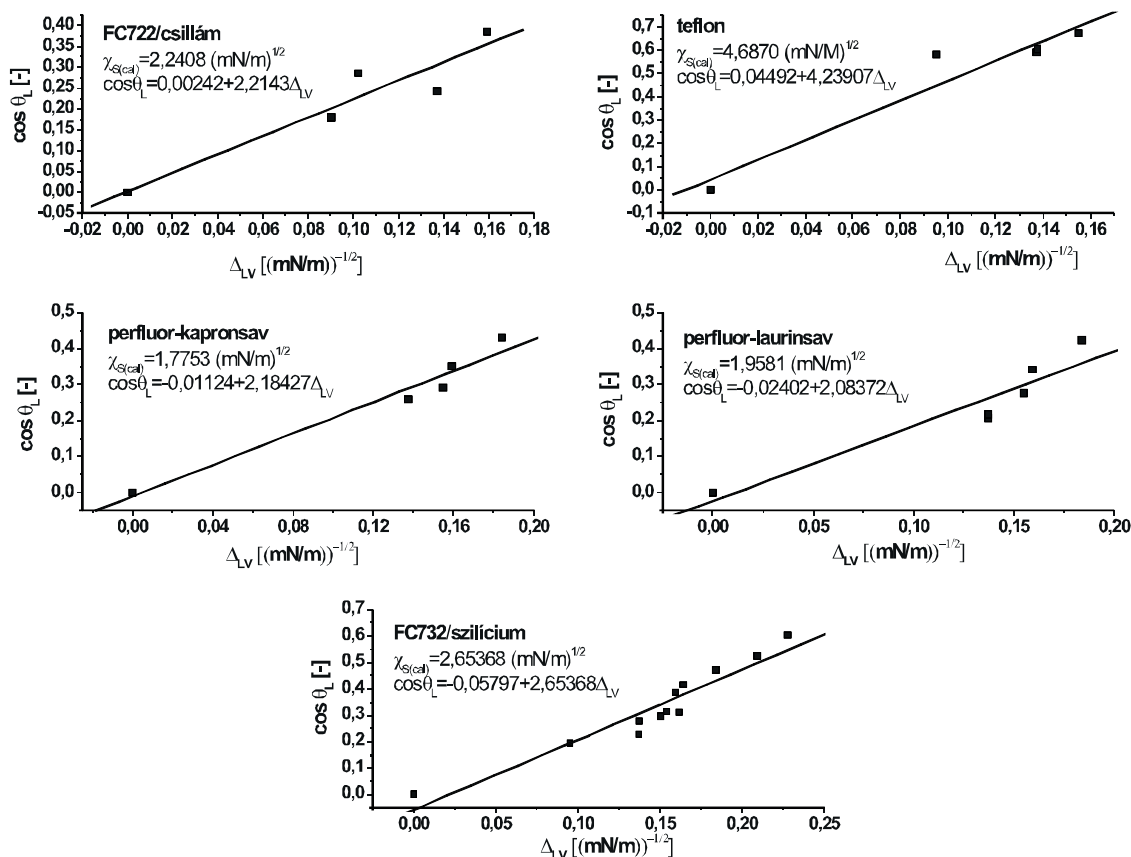
$$\cos \theta_L = \chi_s \cdot \Delta_{LV} \quad (7)$$

identitás alapján kizárólag tenzió-paraméteres módszerrel felismerhető szabályok értelmezhetők: a Reh binder-szám és a χ_s , ill. a Δ_{LV} mennyiség között (*ad oculos* is megállapítható) linearitás áll fenn.

Ugyanazt a fluid fázispárt és különböző szilárd fázisokat tartalmazó rendszerek sorozatára vonatkozó néhány egyenest tartalmaz a 1. ábra. A 2. ábra ugyanarra a szilárd fázisra vonatkozó különböző fluid fázisok Δ_{LV} , ill. $(\cos \theta_L)$ értékekből számított egyeneseket tartalmaz. A

Reh binder-számra, ill. a tenzió-paraméterekre vonatkozó összefüggések egzisztenciája tehát kísérletileg egyértelműen alátámasztható.

A szilárdfelszíni feszültség meghatározásának a négyváltozós Young-egyenlet határozatlanságából adódó problémája paraméteres reprezentációban egyáltalán nem jelentkezik: az egyenlet ismert értékű fluid paraméterek esetén csupán egyetlen „ismeretlen” tartalmaz, χ_s értéke tehát hozzáférhető, vagyis az (1) transzformációs egyenlet alkalmazásával a szilárd fázisok felületi feszültségei is közvetlenül meghatározhatók. Teflon/víz/vízgőz rendszerre az átlagos (haladó-) peremszög $\theta_L = 110,3^\circ$ értékű⁴, így a teflon tenzió-paramétere $8,5497 (mN/m)^{1/2}$, vagyis a szilárd/fluid felületi feszültség - az (1) egyenlet alapján - vízre $61,22 (mN/m)$, vízgőzre pedig $86,43 (mN/m)$ nagyságú.



2. Ábra. Különböző szilárd felszíneken nyert peremszög értékekből^{134,35} a (7) egyenlet alapján származtatott egyenesek

4. Az eredmények értelmezése

A szilárdfelszíni feszültség meghatározásának problémája valójában az állapotváltozás fizikai mennyiségei megválasztásával – lényegében tehát reprezentációs problémával – kapcsolatos.

A kapillaritás paraméteres-, ill. tradicionális reprezentációja ugyanazt a rendszer-állapotot lényegileg különböző változók felhasználásával írja le: az előbbi apparátusának individuális változói multiplikatív jellegűek, a felületi feszültség tradicionálisan értelmezett különféle „eredetű” (k-féle pl. diszperziós-, ill. nem-diszperziós) kollektív jellegű komponensei viszont additívak. A tömb-fázis potenciál is épp az utóbbiak szuperpozíciója

$$u(Q) = \sum_k u_k(Q) \quad (8)$$

a réteg „eredő” $\gamma_{\varphi\psi}$ felületi feszültsége így valóban az erőhatás-típusok számával megegyező független $k \gamma_{\varphi\psi}$ „komponensre” bontható, ill. a

$$\gamma_{\varphi\psi} = \sum_k k \gamma_{\varphi\psi} \quad (9)$$

összegként adható meg. A komponensek meghatározását nehezíti, hogy az erők, ill. potenciálok nem csak egy-egy adott fázis más fázisokkal képzett határrejtegeiben, hanem még ugyanazon tömb-fázis páros (pl. folyadék, vagy gőz fázisba ágyazott kristályok) különböző rétegeiben is eltérnek egymástól. Elvileg még fontosabb, hogy az erők lehetséges típusai – így a részpotenciálok – sem mind ismertek: a

felületi feszültség ún. teljes felbontása a komponensek hozzáférhetetlensége miatt tehát elvileg nem végezhető el, így logikailag teljes elmélet sem értelmezhető.

Az „individuális” módszer más diszciplínák már ismert kapcsolatainak alapszik, kísérletileg alátámasztható, alkalmazásához – mérés technikaiszempontról – nincs szükség új metodikák „beállítására”, az adatok „hagyományos” kísérleti eljárások (pl. fluid-felületi feszültségek és a peremszög) felhasználásával, a rész kölcsönhatások konkrét ismerete nélkül is maradéktalanul meghatározhatók. Az *individuális reprezentáció* a kapillaritás apparátusát *lényegileg* egészíti ki!

5. Összefoglalás

A *dimenzió-analízis*, ill. a *hasonlóság-elmélet* heurisztikusan átfogó formalizmusa alapján bevezetett individuális változók felhasználásával a szilárdfelszíni feszültségek meghatározásának általános - a peremszög mérésén alapuló - módszere értelmezhető. A deskriptív modell a tradicionális elméletek koncepciójától főként szemléletmódjában különbözik. Fizikai mennyiségei a tömb-fázisok állapotmennyiségei függvényeként adódnak: így az egyáltalán levonható következtetések alapját is – az egyszerűbben áttekinthető és jellemezhető – tömb-fázis viszonyok képezik. Ez a körülmény is indokolja az tenzió-paraméteres módszer alkalmazását.

2. Táblázat. Néhány példa a szubsztanciális paraméterek számítására Kwok^{34,35} adataiból

Szilárd fázis	Fluid fázis	θ_L	χ_s	$\bar{\chi}_s$	SD	Szilárd fázis	Fluid fázis	θ_L	χ_s	$\bar{\chi}_s$	SD
FC-722-vel bevont csillám	Víz	118,69	-			Perfluór-kapronsav	Hexán	52,9	2,6498		
	Glicerín	111,73	1,9839				Heptán	58,4	2,5090		
	cis-Dekalin	79,56	1,7692				Oktán	61,9	2,5570		
	Hexadekán	75,94	2,7938				Nonán	65,4	2,5366		
	trans-Dekalin	73,38	2,4166				Dekán	67,2	2,4330		
	Dekán	67,36	-	2,2408	0,456		Dodekán	71,7	2,0260		
	Formamid	108,49	-				Tetradekán	73,9	1,8289		
	Dijód-metán	101,17	-				Hexadekán	76,7	1,6753		
	Etilén-glikol	97,87	-				Etanol	70,0	1,8470	2,1674	0,343
Teflon	1-Bróm-naftalin	93,81	-				Propanol	71,8	1,9351		
	Dodekán	47,8	4,3340	4,6870			Butanol	72,7	1,9760		
	Tetradekán	52,6	4,0062	(oktanol kiha- gyásával: 4,2106)	0,964		Oktanol	78,8	2,0405		
	1-Oktanol	54,4	6,1162								
	Hexadekán	53,9	4,2916		(0,178)						

^aA szubsztanciális paramétereket $[\chi] = (mN / m)^{1/2}$ egységekben adtuk meg, az SD az empirikus szórás.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet Dr. Hórvölgyi Zoltán docensnek (Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi E.) és Vörös Miklósnak (Országos Meteorológiai Intézet) a munkában nyújtott segítségért.

Hivatkozások

- Dörfler, H.-D. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verl.: Berlin, **2002**.
- Neumann, A. W., Spelt, J. S. (eds.) *Applied Surface Thermodynamics* (Surfactant Science Series, Vol. 63.), Marcel Dekker Inc.: New York, **1996**.
- Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley: New York, **1990**.
- Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. III. (Liquid-Fluid Interfaces), Academic Press: San Diego, **2000**.
- Bailey, A. I.; Daniels, H. *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **1972**, 250, 148.
- Young, T. *Phil. Trans. R. Soc. London* **1805**, 95, 65.
- Good, R. J.; Girifalco, L. A. *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 561.
- Good, R. J. *Aspects of Adhesion* (ed.: Alner, D. J. and Allen, K. W.), Vol. 7., Transcripta Press: London, **1973**.
- Fowkes, F. M. *Treatise on Adhesion and Adhesives*, Vol. 1., (ed.: Patrick, R. L.), Marcel Dekker, New York, **1967**.
- Fox, H. W.; Zisman, W. A. *J. Coll. Sci.* **1950**, 5, 514.
- Fox, H. W.; Zisman, W. A. *J. Coll. Interf. Sci.* **1952**, 7, 109.
- Zisman, W. A. *J. Coll. Interf. Sci.* **1952**, 7, 456.
- Ellison, A. H. *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 503.
- Good, R. J.; Girifalco, L. A. *J. Phys. Chem.* **1960**, 61, 561.
- Fowkes, F. M. *Ind. Eng. Chem.* **1964**, 56, 40.
- Fowkes, F. M. *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 510.
- Owens, D. K.; Wendt, R. C. *J. Appl. Polymer Sci.* **1969**, 13, 1741.
- Johnson, R. E. Jr.; Dettre, R. *Wettability and Contact Angles* (in Matijevic, E. (ed.): *Surface and Colloid Science*, Vol. 2.), Wiley-Interscience: New York, **1969**.
- Wu, S. J. *Polym. Sci. C* **1971**, 34, 19.
- Wu, S. J. *Colloid Interface Sci.* **1979**, 71, 605.
- Ko, Y. C.; Ratner, B. D.; Hoffman, A. S. *J. Col. Interf. Sci.* **1981**, 82, 25.
- van Oss, C. J.; Chaudhury, M. K.; Good, R. J. *J. Adv. Coll. Interf. Sci.* **1987**, 28, 35.
- Wallot, J. *Grössengleichungen, Einheiten und Dimensionen*, J. A. Barth Verl.: Leipzig, **1953**.
- Buckingham, E. *Phys. Rev.* **1914**, 4, 345.
- Ehrenfest-Afanassjewa, T. *Math. Ann.* **1916**, 77, 259.
- Bridgman, P. W. *Dimensional Analysis*, AMS Press: New York, **1978**.
- Szücs, E. *Similitude and Modelling* (Fundamental Studies in Engineering 2), Elsevier: Amsterdam, **1980**.
- Fleischmann, R. *Z. Physik* **1954**, 138, 301.
- Fleischmann, R. *Z. Physik* **1951**, 129, 377.
- Fues, E. *Z. Physik* **1937**, 107, 662.
- Pászli, I.; László, K. *Kolloid Polym. Sci.* **2004**, 282, 243.
- Pászli, I.; László, K. *Magy. Kém. Foly.* **2004**, 109-110, 76.
- Wolf, K. L. *Physik und Chemie der Grenzflächen*, Bd. I.-II., Springer-Verl.: Berlin, Göttingen, Heidelberg, **1959**.
- Kwok, D. Y.; Li, D.; Neumann, A. W. *Coll. Surface A* **1994**, 89, 181.
- Kwok, D. Y.; Liu, R.; Mui, M.; Neumann, A. W. *Coll. Surface A*, **1996**, 116.

On the alternative evaluation of contact angle determinations

In wetting theory, the most important quantities are the $\gamma_{\phi\psi}$ surface free energy, the θ_L contact angle and $\cos\theta_L$, the so-called Reh binder number. The connection among these quantities is given by the Young equation in which the surface free energy of solid surfaces cannot be derived by direct measurement. However, in this paper it is shown that the application of the so-called individual representation allows for the measurement of the surface free energy of each phase on the basis of contact

angle measurement without constructing additional relations such as assumptions that are difficult to rationalize theoretically. Based on dimensional analysis and the theory of similarity, the traditional relations of capillarity can also be expressed as a function of the so-called substantial parameters, the fundamental quantities of the individual representation. This approach is founded on the fact that, in a heterogeneous system, the state of the interfacial layers depends upon, by definition, the properties of the bulk phases.

Az N–hidroxietil–glicin kölcsönhatása fémionokkal

SZILÁGYI István^{a*}, PÁL Edit^a, HORVÁTH László^a és LABÁDI Imre^a

^a Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Dóm tér 7., 6720 Szeged, Magyarország

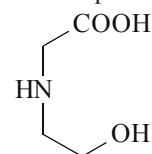
1. Bevezetés

A hagyományos komplexkémiail kutatások egyik fő törekvése új molekulák, ligandumok keresése, kifejlesztése. Ezen tudományos munkák mögött gyakran valamilyen analitikai probléma megoldására való törekvés, vagy remélt ipari alkalmazás áll. A remélt alkalmazások az új molekulákkal, ligandumokkal szemben többféle elvárást fogalmaznak meg, amelyek nem mindig választhatóak el egymástól. Általában a felhasználók azt várják tőlük, hogy alkalmazásukkal egyes fémionokat szelektíven el tudjunk választani egymástól. Egy másik gyakori elvárás – ami nem mindig különíthető el az előzőtől – az, hogy a ligandum nagy (az addig ismertekhez képest nagyobb) stabilitású komplexet képezzen bizonyos fémionokkal.

Ma már szinte nem is tudnánk felsorolni azokat az ipari folyamatokat, gyógyszeripari alkalmazásokat, analitikai módszereket, ahol úgynevezett nagy hatékonyságú komplexképzőket alkalmaznak. Eközben elfeledkezünk arról, hogy ezek a komplexképzők is megjelennek, mint a környezetet szennyező anyagok, hiszen az ipari alkalmazáskor egy részük melléktermékként, illetve a szennyvíz alkotójaként jelenik meg. Egy 1991–1993-ban végzett felmérés szerint például a legnagyobb mennyiségben használt EDTA-ból (etiléndiamin–tetraacetát) Nyugat-Európában 29822 tonna terheli évente a környezetünket. Németországban (1994-ben) ez a szám 4350 tonna volt. Ezek az adatok önmagukban is jelzik, hogy tekintélyes mennyiségről van szó. Elképzelhető, hogy mekkora számokat kapnánk, ha hozzávennénk az USA-ban és Japánban felhasznált mennyiségeket, valamint a többi komplexképző mennyiségét is^{1–5}.

Napjainkban az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások felvetették azt a kérdést is, hogy vajon az ipari alkalmazást nyert komplexképzők hogyan és mennyire szennyezik a környezetet, illetve hogyan lehet a szennyezést csökkenteni, esetleg megakadályozni. A szigorodó előírásokat jelzi, hogy ma már nem elég csak a megfelelő kémiai tulajdonságokat (magas stabilitási állandó értékek stb.) elvárni az alkalmazott molekulától, hanem tekintettel kell lenni annak környezeti hatására is. Ezen környezeti hatás egyik fontos jellemzője a molekulák biológiai lebomlási ideje. Ebből a szempontból vizsgálva a legismertebb komplexképzőket, azok nem bizonyultak ideálisnak. Az EDTA a nemzetközileg elfogadott “biológiai lebomthatósági vizsgálat” (OECD 301 teszt) szerint 28 nap alatt a kívánatos 80% helyett csupán 5–8 %-ban tud lebomlani. Ennek következményeként például több német település, város kommunális és ipari szennyvizében, de még folyóvizekben és élővízi tavakban is jelentős mennyiségű lebomlatlan EDTA-t találtak. Hasonlóan “rossz”, ha nem rosszabb tulajdonságokkal bír a másik gyakran alkalmazott komplexképző, a dietiléntriamin–pentaecetsav (DTPA) is^{6–10}. A természetes környezetünk megőrzésének igénye, illetve az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások

következtében számos országban vizsgálatok folynak a lassú biológiai lebomlású komplexképző anyagok kiváltására gyors lebomlású komplexképzőkkel. A fenti célok teljesítésének érdekében fejlesztették ki a Száva Mérnöki Iroda munkatársai az N–hidroxietil–glicint, amely bizonyítottan gyors biológiai lebomlással rendelkezik, de koordinációs kémiai tulajdonságai még nem ismertek. A vizsgált ligandum szerkezeti képlete látható az 1. ábrán.



1. Ábra. Az N–hidroxietil–glicin szerkezeti képlete.

Munkánk során a fent említett ligandum (N–hidroxietil–glicin) koordinációs kémiai tulajdonságait vizsgáltuk vizes oldatban, illetve szilárd fázisban. Az oldategyensúlyi vizsgálatok során pH–potenciometriai titrálás módszerével meghatároztuk a ligandum protonálódási állandóit, illetve különböző fémionok (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) jelenlétében képzett komplexek összetételét és stabilitási állandóit. A potenciometriai mérések eredményeit a Superquad¹¹ (protonálódási állandók számítása) és a Psequad¹² (komplex összetétel és stabilitási állandó számítása) számítógépes programok segítségével dolgoztuk fel. A keletkező részecskék összetételét, illetve stabilitási állandóik számértékeit összehasonlítottuk a glicin megfelelő adataival. Az összehasonlítást annak érdekében végeztük el, hogy információt kapjunk arra, hogy a hidroxietil csoport jelenléte milyen módon változtatja meg az adott fémionokkal alkotott komplexek stabilitási állandóit, illetve összetételét. A számított eloszlásgörbék alapján megállapítottuk, hogy a molekula milyen pH tartományban képes a fémionok megkötésére. A ligandum koordinációs kémiai tulajdonságainak teljesebb megismerése érdekében előállítottuk az N–hidroxietil–glicin réz(II), kobalt(II), nikkel(II) és cink(II) ionokkal alkotott komplexek szilárd formában, majd FT–IR spektroszkópia módszerével tanulmányoztuk ezek szerkezetét. A mérések értékelése után javaslatot tettünk a vizsgált komplexek szerkezetére, illetve a ligandum ipari alkalmazhatóságára.

2. Eredmények és értékelésük

2.1. pH–potenciometriai mérések

Az N–hidroxietil–glicin kísérleti eredményekből számított protonálódási állandóinak tízes alapú negatív logaritmusait (pK), illetve néhány glicin származék irodalmi pK értékeit¹³ mutatjuk be az 1. táblázatban. Az adatok összehasonlításából megállapíthatjuk, hogy a hidroxietil csoport csak igen kis mértékben befolyásolja az amin csoport, illetve a karboxil csoport protonálódási állandóját, bázicitását.

* Főszerző. Tel.: +36-62-544000/3699; Fax: +36-62-420505; e-mail: szisztvan@chem.u-szeged.hu.

1. Táblázat. Az N-hidroxietyl-glicin, illetve néhány glicin származék protonálódási állandó értékei.

Vegyület	pK ₁	pK ₂
glicin	9,60	2,10
N-metil-glicin	10,01	2,24
N,N-dimetil-glicin	9,75	2,14
N-etyl-glicin	10,10	2,30
N,N-dietyl-glicin	10,47	2,04
N-hidroxietyl-glicin ^a	9,05 (±0,01)	1,99 (±0,01)

^a Saját mérési eredmények (I = 0,1 M KCl, T = 298 K).**2. Táblázat.** Az N-hidroxietyl-glicin, illetve a glicin fémionokkal alkotott komplexek összetétele és stabilitási állandók logaritmusai (lgB).

fémion	N-hidroxietyl-glicin ^a				glicin			
	ML	ML ₂	MLH ₋₁	MLH ₋₂	ML	ML ₂	MLH ₋₁	MLH ₋₂
Cu ²⁺	9,56 (±0,01)	13,70 (±0,02)	1,03 (±0,02)	–	8,20	15,07	0,91	–9,64
Ni ²⁺	9,11 (±0,02)	13,56 (±0,02)	–	–	6,16	11,11	–3,12	–8,06
Co ²⁺	7,30 (±0,01)	10,34 (±0,01)	–2,62 (±0,02)	–	4,66	8,51	–4,23	–
Zn ²⁺	7,57 (±0,01)	10,59 (±0,02)	–1,93 (±0,01)	–	5,03	9,23	–2,98	–
Fe ²⁺	6,43 (±0,02)	10,62 (±0,01)	0,35 (±0,02)	–	4,13	7,65	–	–
Fe ³⁺	6,43 (±0,01)	–	–1,87 (±0,01)	–	8,00	–	–	–
Al ³⁺	7,87 (±0,02)	–	3,80 (±0,01)	–2,40 (±0,02)	–	–	–	–
Mn ²⁺	4,15 (±0,01)	7,47 (±0,01)	–7,74 (±0,02)	–	2,71	4,76	–	–
Ca ²⁺	4,32 (±0,01)	6,87 (±0,01)	–8,08 (±0,01)	–	1,39	–	–	–
Mg ²⁺	3,11 (±0,01)	–	–7,81 (±0,02)	–	2,22	–	–	–

^a Saját mérési eredmények (I = 0,1 M KCl, T = 298 K).

vehet a koordinációban. A számszerű különbségek értelmezhetőek azáltal is, hogy figyelembe vesszük az eltérő modellrendszereket. A régebben alkalmazott módszerek nem tették lehetővé, vagy legalábbis megnehezítették a vegyes hidroxó (MLH_{-x}) összetételű komplexek megfigyelését. A mi méréseink legtöbb esetben jeleztek ilyen összetételű komplexeket is. A ligandum Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ és Ca²⁺ fémionokkal ML, ML₂ és MLH₋₁ összetételű komplexeket képez. A ML típusú komplexek stabilitási állandóinak értékei magasabbak, mint a glicin esetében mért értékek. Ezek az adatok a hidroxietyl csoport koordinációjára utalnak, ugyanis így az N-hidroxietyl-glicin esetében két öttagú csatolt kelátgyűrű kialakulása feltételezhető, szemben a glicin ugyanezen fémekkel alkotott ML összetételű komplexekkel, ahol legfeljebb egy öttagú kelátgyűrű kialakulása lehetséges. A stabilitási állandó értékek megnövekedése valószínűleg az újabb gyűrű létrejöttének köszönhető. Az ML₂ összetételű komplexek esetében is megfigyelhető a stabilitási állandók növekedése a glicin komplexekéhez képest. Kivételt képez ez alól a Cu²⁺ ion, amely kisebb stabilitású ML₂ komplexet alkot az N-hidroxietyl-glicinnel, mint a glicin esetében. Ez a tény azzal magyarázható, hogy a glicin esetében négy koordinálódó donatorommal (2 amin nitrogénatom és 2 karboxil oxigénatom) számolhatunk, ami síknégyszetes koordinációt eredményez, szemben az N-hidroxietyl-glicin ML₂ összetételű komplexével, ahol hat koordinációra képes donatorom található. Ebben az esetben a kialakuló komplex geometriája már inkább oktaéderessel közelíthető. Ismert tény, hogy a Cu²⁺ ion esetében (ha nem alkalmazunk nagy ligandum felesleget) a síknégyszetes geometria kedvezményezettebb, tehát ez okozhatja a nagyobb stabilitási állandó értéket a glicin esetében. A Ni²⁺ ion csak ML és ML₂ összetételű komplexeket képez

Az N-hidroxietyl-glicin és a fent említett fémionok között kialakuló komplexek (általunk meghatározott) összetételét és stabilitási állandók értékeit láthatjuk a 2. táblázatban. Összehasonlítással a táblázat tartalmazza még az adott fémion glicinnel alkotott komplexek stabilitási állandóit is^{13–17}.

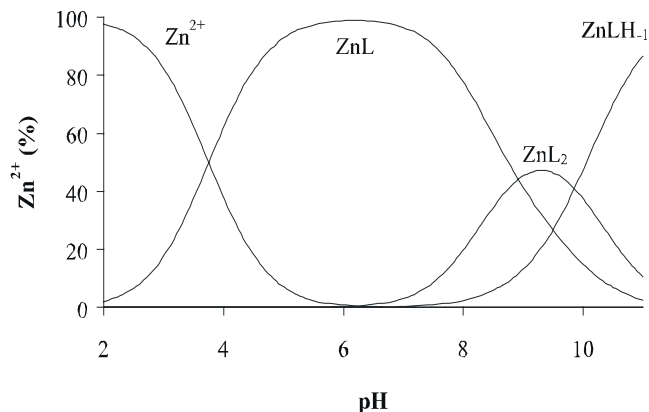
A meghatározott stabilitási állandók értékei az Irwing-Williams szabálynak megfelelően alakulnak. Az N-hidroxietyl-glicin és a glicin komplexek stabilitási állandóiban megfigyelhető különbségek részben a hidroxietyl csoport jelenlétének köszönhető, amely részt

az N-hidroxietyl-glicin ligandummal, MLH₋₁ típusú nem. A stabilitási állandó értékek – hasonlóan a korábban tárgyalt fémionokhoz – magasabbak, mint a glicinnél mért értékek. Az okok itt is ugyanazok lehetnek, mint amelyeket korábban tárgyaltunk. A Fe³⁺, Mg²⁺ és Al³⁺ ionok esetében nem detektáltunk ML₂ összetételű komplexeket. A kialakuló ML, MLH₋₁ (az Al³⁺ esetében MLH₋₂ is) komplexek a fémionok “hard” sajátságaira utalnak, ugyanis hajlamosabbak a szintén “hard” tulajdonságú oxigénatomok koordinációját előnyben részesíteni a nitrogén atomokkal szemben. Ezzel magyarázható a vegyes hidroxó komplexek kialakulása is. A glicin esetében a Mg²⁺ ion ML összetételű komplexek stabilisabb, mint a Ca²⁺ ion jelenlétében kialakuló ML típusú komplex, ellenben az N-hidroxietyl-glicin esetében a sorrend megfordul. Ez az eredmény a két ion méretének különbségével magyarázható¹⁸. Amíg a nagyobb méretű Ca²⁺ ion esetében az oldalláncban lévő OH csoport koordinálódása a stabilitás növekedéséhez vezethet, addig a kisebb méretű Mg²⁺ ion esetében a hidroxietyl lánc koordinációja szterikus okok miatt nem játszódhat le.

Egy ligandum komplexképző tulajdonságai között a komplexek összetétele és stabilitása mellett nagyon fontos a különböző komplexek, illetve a szabad fémion és ligandum koncentrációinak függése az oldat pH-jától. Egy tipikus eloszlásgörbét mutatunk be a 2. ábrán. Látható, hogy az ML összetételű komplex a savas, illetve semleges közegben, az ML₂ és az MLH₋₁ összetételű komplexek döntően a lúgos pH tartományban léteznek. Azt is megállapíthatjuk, hogy a pH 6 felett nincs jelen szabad fémion az oldatban.

Az egyes rendszerek eloszlása, illetve a kialakuló komplexek összetételének és stabilitási állandók meghatározása mellett javaslatokat tehetünk a képződő

részecskék szerkezetét illetően. Az ML típusú komplexek esetében kétféle koordinációs mód alakulhat ki a ligandum, illetve a fémion között. Az első szerint az N-hidroxietyl-glicin kétfogú ligandumként viselkedik, a koordinálódó donortatomok a karboxil csoport oxigén atomja, illetve az amin csoport nitrogén atomja lehet (a 3. ábra a része).

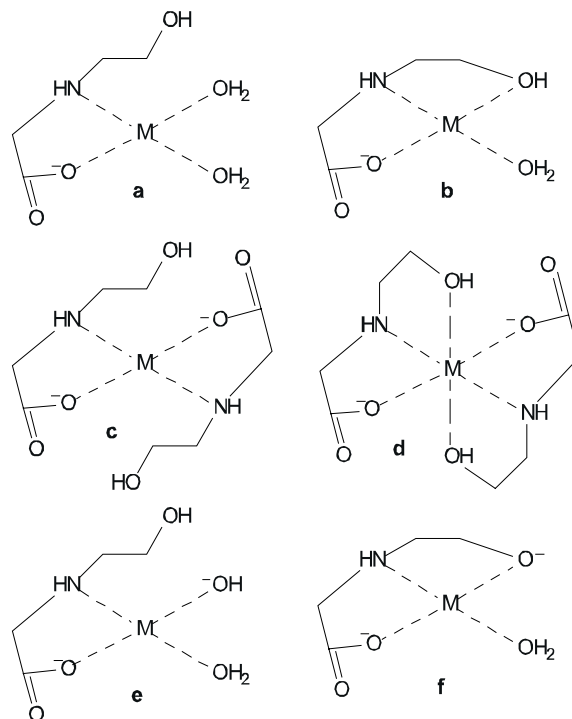


2. Ábra. A cink(II)–N-hidroxietyl–glicin (L) rendszer eloszlásgörbéje ($Zn^{2+}:L = 1:2$, $[Zn^{2+}] = 8,0 \text{ mM}$, $T = 298 \text{ K}$, $I = 0,1 \text{ M KCl}$).

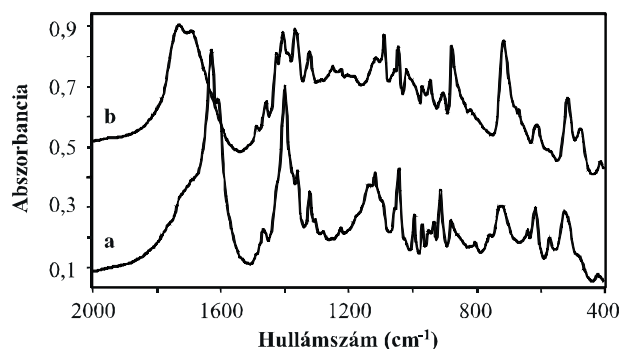
Elvileg olyan eset is előfordulhat, amelyben a hidroxietyl csoport oxigén atomja kapcsolódik a fémionhoz, a karboxil oxigén, vagy amin nitrogén mellett. Ez a koordinációs mód a "hard" jellegű fémionok (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) esetében fordulhatna elő. Ekkor azonban a második koordinálódó atomnak a karboxil csoport oxigénjének kellene lennie, ami egy túl nagy tagszámú kelátgyűrű kialakulásához vezetne. Ezért ezt a koordinációs módot elvetettük. A másik lehetséges szerkezet kialakulása során a ligandum mindhárom koordinációs kötésre képes donortatomja (karboxil oxigén, amin nitrogén, illetve hidroxietyl oxigén) kapcsolódik a fémionhoz (3. ábra b része). Az ML összetételű komplexek megnövekedett (a glicin hasonló komplexeihez képest) stabilitási állandó értékei erre a szerkezetre utalnak. Az ML_2 összetételű komplexek szerkezetének tárgyalásakor hasonló megfontolásokat használhatunk, mint az ML típusú részecskéknél. Ebben az esetben is koordinálódhat az N-hidroxietyl–glicin két-, illetve háromfogú ligandumként is (3. ábra c és d része). Az MLH_{-1} típusú részecskék esetében beszélhetünk vegyes hidroxó komplexek kialakulásáról. Az is előfordulhat azonban, hogy magasabb pH értékeknél megtörténik a hidroxietyl csoport deprotonálódása. Ebben a modellben a hidroxietyl csoport oxigénatomja biztosan koordinálódik a fémionhoz (3. ábra e, f része). MLH_2 összetételű komplex kialakulását csak az alumínium(III) ionnál tapasztaltunk. Valószínűleg itt a ligandum három donortatomján kívül még két hidroxó csoport koordinálódik a fémionhoz. A feltételezett szerkezetek a 3. ábrán láthatóak.

2.2. FT-IR spektroszkópiai mérések

Az N-hidroxietyl–glicin néhány fémionnal (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) alkotott komplexét előállítottuk szilárd formában is. Ezen anyagok szerkezetét az FT-IR spektroszkópia módszerével tanulmányoztuk. A mérések során a 400–2000 cm^{-1} hullámszám tartományt tanulmányoztuk. Az N-hidroxietyl–glicin, illetve a nikkel(II) ionnal alkotott komplexének FT-IR spektrumai láthatóak a 4. ábrán.



3. Ábra. Az ML (a, b), ML_2 (c, d) és MLH_{-1} (e, f) összetételű komplexek lehetséges szerkezetei.



4. Ábra. Az N-hidroxietyl–glicin (b), illetve a nikkel(II) ionnal alkotott komplexének (a) FT-IR spektruma ($Ni^{2+}:L = 1:2$).

Az N-hidroxietyl–glicin FT-IR spektrumában a következő rezgési sávokat figyeltük meg.

1. A karboxil csoport intenzív sávját 1700–1800 cm^{-1} tartományban.
2. Közepes intenzitással 1400–1000 cm^{-1} közötti csoportrezgések, amelyekben többé-kevésbé dominálnak a C–N, illetve C–O vegyértékrezgések.
3. Közepes és kis intenzitással számos vázrezgésnek és deformációs rezgésnek tulajdonítható sávot.

A ligandum, illetve a vizsgált komplexek jellemző rezgési sávjait a 3. táblázatban gyűjtöttük össze.

A komplexképződés hatására a következő változások figyelhetők meg a ligandum FT-IR spektrumához képest.

1. A karboxilát csoportok szimmetrikus ($\nu_s(COO^-)$) és aszimmetrikus ($\nu_{as}(COO^-)$) sávjai megjelennek, de a legtöbb esetben a szabad karboxil csoport rezgései ($\nu(COOH)$) – ha kisebb intenzitással is – megmaradtak. A

réz(II)–, illetve a nikkel(II)–komplexek esetében 2, illetve 3 karboxilát rezgés is megjelenik.

2. A réz(II)– és nikkel(II) ionokkal alkotott komplexek esetében megfigyeltük azoknak a csoportrezgéseknek a megváltozását, amelyekben a C–N, illetve a C–O vegyértékrezgések is dominálnak. Ez a változás arra enged következtetni, hogy vagy a hidroxietil csoport oxigén atomja, vagy az amin nitrogén atom koordinálódik, vagy esetleg mindkettő. Ezt azonban teljes biztonsággal nem állíthatjuk.

3. Táblázat. Az N–hidroxietil–glicin és komplexeinek jellemző rezgési sávjai.

Anyag	$\nu(\text{COOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C–N})$	$\nu(\text{C–O})$
L ^a	1730 cm ⁻¹	–	–	1249 cm ⁻¹	1089 cm ⁻¹
Cu ²⁺ – L	1728 cm ⁻¹	1645 cm ⁻¹	1421 cm ⁻¹	1234 cm ⁻¹	1083 cm ⁻¹
		1593 cm ⁻¹	1408 cm ⁻¹	1219 cm ⁻¹	1097 cm ⁻¹
		1579 cm ⁻¹	1363 cm ⁻¹		
Ni ²⁺ – L	1728 cm ⁻¹	1626 cm ⁻¹	1397 cm ⁻¹	1220 cm ⁻¹	1042 cm ⁻¹
		1606 cm ⁻¹	1359 cm ⁻¹		
Co ²⁺ – L	1705 cm ⁻¹	1619 cm ⁻¹	1492 cm ⁻¹	1239 cm ⁻¹	1082 cm ⁻¹
Zn ²⁺ – L	1716 cm ⁻¹	1631 cm ⁻¹	1403 cm ⁻¹	1146 cm ⁻¹	1091 cm ⁻¹

^a L = N–hidroxietil–glicin.

A fenti eredmények megerősítik a komplexképződés tényét. Az FT–IR spektroszkópiai mérések alapján megállapíthatjuk, hogy mind a karboxilát csoport oxigén atomja, mind az amin nitrogén atom, valamint a hidroxietil csoport oxigén atomja is koordinálódni képesek. Az a tény, hogy az előállított komplexeknél nem minden esetben figyelhető meg a C–N és a C–O vegyértékrezgési sávok megváltozása, illetve néhány fémkomplexnél 2 vagy 3 karboxilát és C–N rezgési sávot figyeltünk meg, arra utalnak, hogy a komplexekben a kötődési módok nem azonosak és/vagy a vizsgált anyagok nem egységes összetételűek. A 3. táblázatban szereplő C–N, illetve C–O vegyértékrezgések azonosítását nem végezhetjük teljes biztonsággal, ezek az információk csak spekulatív jellegűek.

3. Összefoglalás

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy meghatároztuk az N–hidroxietil–glicin protonálódási állandók, illetve a komplex stabilitási állandók értékét, pH–potenciometriai titrálás módszerével. Megállapítottuk, hogy a ligandum protonálódási állandói jelentősen nem térnek el a glicin származékok hasonló értékeitől, továbbá a glicinhez hasonló koordinációs tulajdonságokkal rendelkezik, annyi eltéréssel, hogy az oldalláncban levő hidroxietil csoport befolyással lehet a keletkező komplex szerkezetére. Ennek köszönhetően a stabilitási állandók értékei kis mértékben megnövekedtek a glicin hasonló komplexeihez képest. A mérési eredmények alapján a vizsgált ligandum javasolható környezetbarát komplexképző molekulának. Noha kisebb stabilitású komplexeket képeznek, mint az eddig alkalmazottak (EDTA, DTPA stb.), de ez a stabilitás is elegendő nagy mennyiségű fémion megkötésére.

4. Kísérleti rész

4.1. Potenciometriai mérések

A potenciometriai mérések során minden fémion esetében a megfelelő klorid–sót (mindegyik Reanal) használtuk. A törzssoldatok pontos koncentrációit komplexometriai, illetve gravimetriai módszerekkel határoztuk meg. A ligandumot a Száva Mérnöki Iroda bocsátotta rendelkezésünkre (előállítás a 19. hivatkozásban leírtak szerint történt). A titrálások során a ligandum és a fémionok koncentrációit egyaránt 0,002–0,008 M között változtattuk. A fémion–ligandum arány 1:1, 1:2 és 1:4 volt a mérések során. A stabilitási állandók meghatározását a pH 2–11 tartományba eső mérési pontok felhasználásával végeztük el. A titrálások során számítógép vezérelt Methrom Dosimat 675 típusú automata bürettát és Methrom kombinált üvegelektrodot használtunk. A titrálásokat 10 ml kezdeti térfogatú, 0,1 M KCl (Reanal) tartalmú oldatban végeztük, 25 °C hőmérsékleten, állandó keverés mellett. Inert atmoszféraként nitrogén gázt buborékkaltunk át az oldaton. A mért térfogat (ml)–pH adatokat a Superquad¹¹ (protonálódási állandók számítása) és a Psequad¹² (komplex stabilitási állandók számítása) számítógépes programok segítségével dolgoztuk fel.

4.2. A szilárd komplexek előállítása

Minden fémkomplex előállítása során az első lépésben 1 g (5 mmol) ligandumhoz két ekvivalens NaOH–ot adtunk, majd desztillált vízzel 30 ml–re egészítettük ki az oldatokat. Ezután kevertetés közben 2,5 mmol fém–kloridot (minden esetben Reanal) adtunk az elegyhez. Az oldatokat 15 ml–re bepároltuk, majd állni hagytuk egy napon keresztül. A kikristályosodott szilárd anyagokat szűrtük, kevés vízzel mostuk, majd szárítottuk 80 °C-on vákuumban. Az előállított komplexek színei a következők voltak: réz(II) – kék, cink(II) – fehér, nikkel(II) – sötétzöld, kobalt(II) – lila. Az anyagok fémion tartalmának meghatározása után (a megfelelő salétromsavas roncsolás után komplexometriai módszerekkel végeztük a mérést) 1:2 fém:ligandum arányt állapítottunk meg.

4.3. Az FT–IR spektroszkópia módszere

Az FT–IR spektroszkópiai méréseket BIO–RAD Digilab Division FTS–65 A/896 FT–IR készüléken végeztük. A spektrumokat nuyol és KBr pasztilla segítségével, szobahőmérsékleten vettük fel. A vizsgált hullámszám tartomány 400–2000 cm⁻¹ volt.

Hivatkozások

1. Henneken, L.; Nörtemann, B.; Hempel, D. C. J. *Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, 73, 144–154.
2. Jaworska, J. S.; Schowanek, D.; Feijtel, T. C. J. *Chemosphere* **1999**, 38, 3597–3625.
3. VanBriesen, J. M.; Rittmann, B. E. *Biotechnol. Bioeng.* **2000**, 67, 35–52.
4. Egli, T. J. *Biosci. Bioeng.* **2001**, 92, 89–97.

5. Yuan, Z.; VanBriesen, J. M. *Biotechnol. Bioeng.* **2002**, *80*, 100-113.
6. Mabbett, A. N.; Lloyd, J. R.; Macaskie, L. E. *Biotechnol. Bioeng.* **2002**, *79*, 389-397.
7. van Ginkel, C. G.; Tuin, B. J. W.; Aurich, W. G.; Maassen, W. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **2002**, *30*, 94-100.
8. Nowack, B. *Water Res.* **2003**, *37*, 2533-2546.
9. Knepper, T. P. *Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 708-724.
10. Metsarinne, S.; Rantanen, P.; Aksela, R.; Tuhkanen, T. *Chemosphere* **2004**, *55*, 379-388.
11. Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1195-1200.
12. Zékány, L.; Nagypál, I. *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, Plenum Press: New York, **1991**.
13. Sillén, G.; Martell, A. E. *Stability Constant of Metal Ion Complexes*, The Royal Chemical Society: London, **1971**.
14. Cole, A.; Furnival, C.; Huang, Z.-X.; Jones, D.; May, P. M.; Smith, G. L.; Whittaker, J.; Williams, D. R. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *108*, 165-171.
15. Ghandour, M. A.; Asab, H. A.; Hassan, A.; Ali, A. M. *Polyhedron* **1989**, *8*, 189-195.
16. Tauler, R.; Rode, B. M. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *173*, 93-98.
17. Kiss, T.; Sovago, I.; Gergely, A. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 597-638.
18. Martin, R. B. *In Metal Ions in Biological Systems*; Sigel, H., Ed.; Marcell Dekker: New York and Basel, **1990**; Vol. 26, pp 1-13.
19. Száva, J. Hungarian Patent P0001631/1, 2000;

Interaction of N-hydroxyethyl-glycine with metal ions

Several research groups have investigated many compounds as metal ion complexing agents in the last decades. Among them, the polyamino-polycarboxylic acids were confirmed to be the best for industrial use. The most appropriate compound was the ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA), which has subsequently been applied in many fields of industry. Numerous chemists have already dealt with the study and development new compounds for use as special complexing agents. Different cyclic oxygen and nitrogen containing compounds are well-known ligands from this respect. As regards their application, the most important requirements for these complexing agents were earlier the selectivity or/and the large stability constants of the metal complexes, but the environmental requirements were neglected. In recent decades, the environmental requirements have become increasingly important in the developed countries, and on this basis, chemists have to reinterpret the value of chelating agents utilised in many fields of chemical industry. From the point of the environmental safety, the biological stability of the different compounds is now the most important aspect as concerns the use of the compounds. This new requirements has changed the earlier situation. Beside the selectivity and the large stability constants, the biological stability is currently the third important factor in the use of a complexing agent. In our work a new type environmentally sound ligand (N-hydroxyethyl-glycine) was investigated from

the aspect of its coordination chemistry. Its good biodegradation property is known, but its coordination properties are unknown. The following metal ions were studied by pH-potentiometry with regard to their coordination to the above ligand: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Al^{3+} . The composition and stability constants of the complexes were determined from the experimental data using the Psequad¹² computer package. It could be concluded that N-hydroxyethyl-glycine forms complexes with compositions ML , ML_2 and MLH_{-1} , MLH_{-2} (in the case of Al^{3+}) and moderately large stability constants. These stability constant values are higher than in the case of the glycine and they follow the Irving-Williams rule. This stability is enough large to bind practically the total amount of metal ion in solution, if the ligand is in excess. It may be seen that practically the entire metal ion is bound to the N-hydroxyethyl-glycine in the pH range 5-10. The complexes of the ligand with Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions were prepared and investigated in solid state by FT-IR spectroscopy. After the evaluation of the measured spectra it was found that in these materials the metal ions were coordinated by two or/and three donor atoms of two N-hydroxyethyl-glycine molecules. Accordingly, N-hydroxyethyl-glycine is a complexing agent which matches to the new environmental requirements and it may be suggested for industrial use.

Szimulált mozgóréteges (SMB) preparatív folyadékkromatográfiás művelet vizsgálata laboratóriumi méretű négyoszlopos készülékkel

NAGY Melinda,^a MOLNÁR Zoltán,^a SZÁNYA Tibor,^a HANÁK László,^a

ARGYELÁN János,^a RAVASZ Bernadett,^a TURZA Gergely,^a

ARANYI Antal^b és TEMESVÁRI Krisztina^b

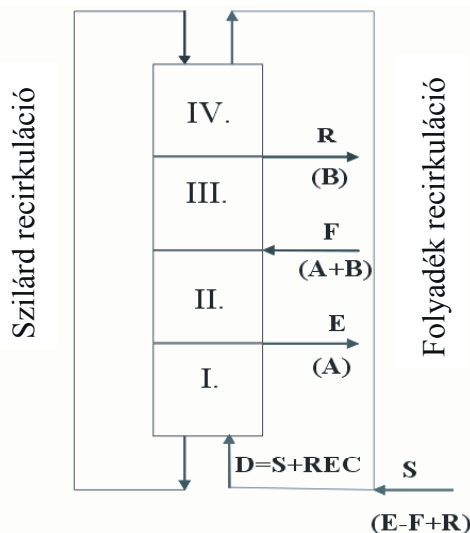
^aVeszprémi Egyetem, Vegyipari Művelési Tanszék, 8201 Veszprém, Egyetem út 10.

^bRichter Gedeon Rt., 1103 Budapest, Gyömrői út 19-21.

1. Bevezetés

A preparatív kromatográfiás műveletek legkorszerűbb csoportját a szimulált mozgóréteges művelési megoldások alkotják és egyre szélesebb körben alkalmazzák elsősorban nehezen izolálható és/vagy nagytisztaságú termékek előállítására a gyógyszeriparban, a finomkémiai és biotechnológiai szeparációs feladatok megoldására. Ezekben a készülékekben a folyadékfázis mozgása mellett a szilárd fázis szimulált mozgását is megvalósítják. Ezáltal az úgynevezett batch technológiákat folyamattá tehetjük és ezáltal nemcsak a termelést tehetjük gazdaságosabbá, hanem közel azonos mértékben kötődő komponensek is nagy tisztasággal elválaszthatók.

A valódi mozgóréteges kromatográfiás eljárást (True Moving Bed: TBM) a Universal Oil Products Company-nál szabadalmaztatták először 1961-ben¹.

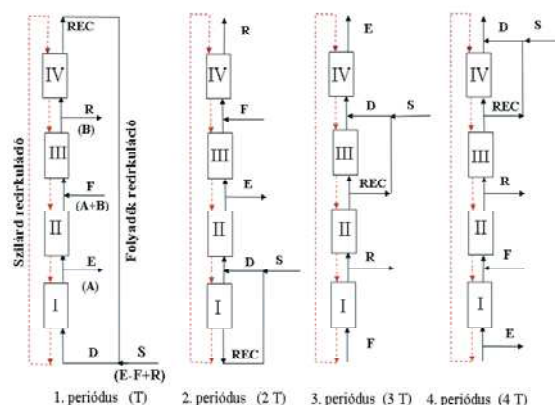


1. Ábra. Valódi mozgóréteges kromatográfia (TBM)

Lényege, hogy a szilárd és a folyadék fázis ellenáramban folyamatosan mozog (1. ábra). A módszer hátránya, hogy a szilárd fázis számottevő visszakeveredése elkerülhetetlen és ez nagymértékben csökkenti a művelet hatékonyságát. Az adszorbens folyamatosan recirkulál felülről lefelé haladva, míg az eluens az adszorbenssel ellenáramban mozog. A

kétkomponensű (A+B) elválasztandó elegyet folyamatosan adagolják (F) az oszlop adott pontján^{2,3}. Az „A” komponens erősebben adszorbeálódik a szilárd fázison és az oszlop alsó végpontja felé halad, míg a gyengébben kötődő „B” komponens az oszlop teteje felé vándorol. A kolonna két meghatározott elvételi pontján, az extraktum (E) és a raffinátum (R) áramban az „A” és „B” komponens különböző tisztaságban kinyerhető. A friss eluent (S) folyamatosan vezetjük az oszlopra, valamint az oszlopról távozó eluent (REC) recirkuláltatjuk és a két áram együttesen (D=S+REC) adja a valódiában oszlopba kerülő eluens mennyiséget. A betáplálási és elvételi pontok alapján négy részre osztható az oszlop (I., II., III., IV.). A II. és III. szegmens feladata az elválasztás, az I. szegmensben tisztítjuk a szilárd fázist mielőtt az oszlopból kilépne. Az összes adszorbeált komponensnek ebben a részben deszorbeálódnia kell. A IV. szegmensben az összes oldott komponensnek meg kell kötődnie, hogy tiszta eluens távozzon az oszlopból.

A visszakeveredési problémák kiküszöbölhetők egy olyan berendezésben (Simulated Moving Bed: SMB), ahol a fenti szegmenseket térben elválasztott részekre bontják, többszlopos, oszloponként nyugvó szilárd fázissal rendelkező egységekben (2. ábra).



2. Ábra. Szimulált mozgóréteges kromatográfia (SMB) (Betáplálási és elvételi helyek T idő szerinti váltakozása)

Ezen oszlopok kapcsolási sorrendjének változtatásával érhető el a szilárd fázis mozgatása. A két oszlopmozgatás

*Főszerző. Tel.: +36-88-421-905; fax: +36-88-421-905; e-mail: menagy@freemail.hu

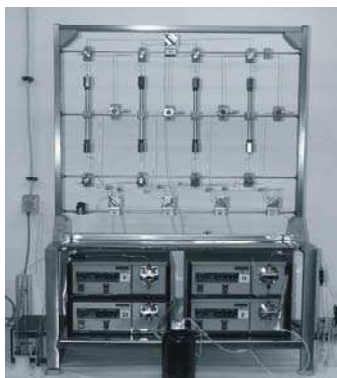
vagy továbbkapcsolás közötti időtartamra a „T” kapcsolási idő, taktus idő illetve a periódusidő elnevezések terjedtek el.

2. Kísérleti rész

A kísérleti munkánk során terveztünk és a Veszprémi Egyetem Központi Gépműhelyével kivitelezünk egy laboratóriumi méretű 4 oszlopos SMB berendezést ($L=25\text{cm}$, $D_b=1\text{cm}$), amellyel a Richter Gedeon Rt.-nél gyártott RG1040 számú szteroid elegy elválasztását⁴ valósítottuk meg, adszorbensként YMC S-50 szilikagélt, eluensként aceton:diklórmetán =50:50 % v/v arányú elegyét alkalmaztuk. A hőmérséklet 20°C volt. Vizsgáltuk a betáplálási koncentráció változtatásának komponens-szétválasztásra gyakorolt hatását. A termékek tisztaságát és az egyéb fajlagosokat (kihozatal, termelékenység, eluens felhasználás) gázkromatográfiás méréssel vizsgáltuk.

2.2. SMB készülék üzembehelyezése

Négyoszlopos, nyitott eluenskörrel rendelkező SMB berendezés (3. ábra) üzembe helyezése során a négy preparatív folyadékkromatográfiás oszlopot YMC S-50 szilikagéllal töltöttünk meg vibrációs módszerrel (~ 60 min töltési idő). A töltet halmazsűrűsége (ρ_H) $0,405\text{ g/cm}^3$ oszlop, szabadterfogatú tényezője (ϵ) $0,8018$ gravimetriás módszerrel illetve benzol jelzőanyaggal végzett mérés alapján. Az oszlopokba egyenként töltött szilikagél tömege $\sim 7,95\text{ g}$. Az oszlopok $2\text{ }\mu\text{m}$ saválló acél frittel vannak ellátva alul felül, melyeket a mérés megkezdése előtt diklórmetán eluenssel légtelenítettünk.



3. Ábra. Az SMB készülék

2.3. Morbidelli-féle paraméterek meghatározása

A megfelelő hatásfokú elválasztáshoz pontosan meghatározott és beállított térfogatáramokra és a hozzájuk tartozó léptetési időre van szükség.

A Massimo Morbidelli által megfogalmazott független adszorpciót és lineáris izotermákat feltételező elméleti módszer⁵ alapján azonban jól megbecsülhetőek a térfogatáramok helyes beállítási értékei. A módszer hátránya, hogy lineáris adszorpciós izotermákat feltételez, emiatt a kapott értékeket csak bizonyos korlátok között szabad elfogadni. A Morbidelli kritériumok szerint ha tiszta „A”, „B” szteroidokat kívánunk előállítani, akkor az alábbi relációknak kell teljesülnie (1, 2, 3, 4):

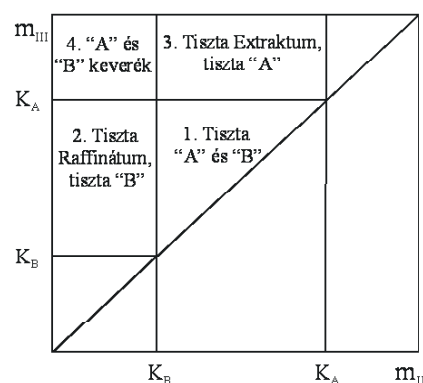
$$m_I > K_A = 28,783 \quad (1)$$

$$13,229 = K_B < m_{II} < K_A = 28,783 \quad (2)$$

$$13,229 = K_B < m_{III} < K_A = 28,783 \quad (3)$$

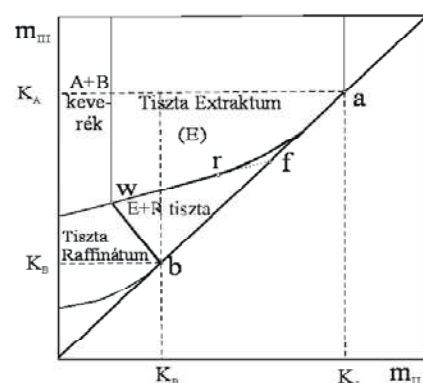
$$m_{IV} < K_B = 13,229 \quad (4)$$

A kapott eredményeket ábrázolhatjuk olyan diagramban, amelyben az m_{III} értékeket ábrázoljuk az m_{II} értékeinek függvényében. Az ilyen diagramokban a K_A , a K_B és az $m_{III} = m_{II}$ egyenesek kijelölnek egy háromszög alakú területet, amelyet Morbidelli-háromszögnek nevezünk. A Morbidelli-háromszögben levő pontokban dolgozó rendszerekben egymástól teljesen elválasztható a két komponens (4. ábra).



4. Ábra. Morbidelli-féle diagram izokratikus kromatográfiára

Ha $m_{II} < K_B$ és $K_B < m_{III} < K_A$ akkor tiszta raffinátumot „B” lehet előállítani, de „A” nem tiszta. Ha $m_{III} > K_A$ és $K_B < m_{II} < K_A$ akkor tiszta extraktumot „A” lehet előállítani, de „B” nem tiszta. A fenti tartományokon kívül nem lehet csak „A”, „B” keveréket előállítani az extraktumban és raffinátumban. Ha az előzőekben megadott egyensúlyi adszorpció elméleti leírása során nem teljesül a lineáris adszorpciós egyensúlyi izotermák és a független adszorpció feltétele, akkor a Morbidelli-féle háromszög módosul⁶ (5. ábra).



5. Ábra. A Morbidelli-féle „háromszög” alakjának és területének változása kompetitív-Langmuir izoterma

Tekintsük az egyensúlyi adszorpciót kompetitív Langmuir izoterma esetén^{7,8,9} (5). A Morbidelli féle háromszög területét a betáplálási koncentráció és összetétel, valamint a kinetika és axiális keveredés, mint reális hatások is módosítják. Legyen érvényes a többkomponensű kompetitív Langmuir adszorpciós izoterma¹⁰.

$$q_i = \frac{a_i c_i}{1 + \sum b_i c_i} \quad (5)$$

A tiszta „A” és „B” komponensek egyidejű előállításának feltétele módosul (6, 7, 8, 9).

$$m_I > K_A \quad (6)$$

$$m_{II, \min} (m_{II}, m_{III}) < m_{II} < m_{III} < m_{III, \max} (m_{II}, m_{III}) \quad (7)$$

$$m_{IV} < m_{IV, Kr} \quad (8)$$

$$m_{IV, Kr} = \frac{1}{2} [K_B + m_{III} + b_B c_B^F (m_{III} - m_{II}) - \sqrt{[K_B + m_{III} + b_B c_B^F (m_{III} - m_{II})]^2 - 4a_B m_{III}}] \quad (9)$$

Az 7. ábra magyarázata (10, 11, 12):

$$\begin{array}{ll} \text{a pont} & K_A = K_A \\ \text{b pont} & K_B = K_B \\ \text{f pont} & \omega_G = \omega_G \\ \text{r pont} & \left[\frac{\omega_G^2}{K_A}, \frac{\omega_G [\omega_F (K_A - \omega_G) (K_A - K_B) + K_B \omega_G (K_A - \omega_G)]}{K_A K_B (K_A - \omega_F)} \right] \end{array} \quad (10)$$

$$\text{w pont} \quad \left[\frac{K_B \omega_G}{K_A}, \frac{\omega_G [\omega_F (K_A - K_B) + K_B (K_B - \omega_G)]}{K_B (K_A - \omega_F)} \right] \quad (11)$$

Ahol ω_F és ω_G ($\omega_G > \omega_F > 0$) az alábbi egyenlet gyökei:

$$1 + b_A c_A^F + b_B c_B^F \omega^2 - [K_A (1 + b_B c_B^F) + K_B (1 + b_A c_A^F)] \omega + K_A K_B = 0 \quad (12)$$

Az 6. ábrán láthatjuk, hogy a kompetitív Langmuir izoterma miatt jelentősen megváltozik a Morbidelli-féle „háromszög” alakja és területe, melyet a betáplálási koncentráció értéke és a kromatográfiás elválasztást zavaró hatások, adszorpciós kinetika (komponens transzporttal szembeni ellenállás), axiális keveredés, és az oszlop töltet hatásossága is befolyásol.

A mérés céljára az alábbi paramétereket választottuk ki:

F = 1,5 cm³/min

E = 6,2 cm³/min

R = 2,6 cm³/min

D = 9,5 cm³/min

A Morbidelli paraméterek értékei (13, 14, 15, 16):

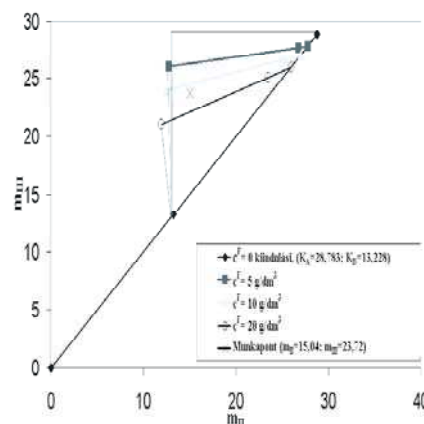
$$m_I = \frac{\frac{D}{A_f} T - L \varepsilon}{L(1 - \varepsilon)} = 50,9 > 28,783 \quad (13)$$

$$13,229 < m_{II} = \frac{\frac{D-E}{A_f} T - L \varepsilon}{L(1 - \varepsilon)} = 15,04 < 28,783 \quad (14)$$

$$13,229 < m_{III} = \frac{\frac{D-E+F}{A_f} T - L \varepsilon}{L(1 - \varepsilon)} = 23,72 < 28,783 \quad (15)$$

$$m_{IV} = \frac{\frac{D-E+F-R}{A_f} T - L \varepsilon}{L(1 - \varepsilon)} = 8,68 < 13,229 \quad (16)$$

A betáplálási koncentrációt növelve 5, 10, 20 g/dm³-re a Morbidelli háromszög tartománya csökken (6. ábra).



6. Ábra. A Morbidelli-féle tartomány változása a betáplálási koncentráció növelésével

A háromszögek pontjait a már ismertetett módon számolva az 1. táblázat tartalmazza.

1. Táblázat. Morbidelli-féle háromszög pontjai

c ^F (g/dm ³)	f pont		r pont		w pont	
5	27,76	12,37	26,77	27,65	12,75	26,06
10	27,00	11,58	25,34	26,66	12,41	23,97
20	25,99	10,22	23,47	25,10	11,94	21,03

3. SMB mérések

A négyoszlopos SMB készülék oszlopait előzetesen 20°C-on egyensúlyba hoztuk 50 %v/v aceton-50 %v/v diklórmétán eluenssel, majd megkezdjük a 4 g/dm³ „B”, 1 g/dm³ „A” koncentrációjú szteroid elegy elválasztását, melyet szintén a fenti eluensben oldottunk fel. A készülék III. oszlopára az 1. részperiódusban 22,5 min időn keresztül a szétválasztandó elegyet tápláltuk be 1,5 cm³/min térfogat sebességgel, majd ezt követően az SMB művelet szerint váltottuk az oszlopokat, az eluent nem recirkuláltattuk. A következőkben megismételtük a mérést 10 g/dm³ (8 g/dm³ „B”, 2 g/dm³ „A”), majd 20 g/dm³ (16 g/dm³ „B”, 4 g/dm³ „A”) koncentrációjú szteroid eleggyel. A mintákat periódusidőnként, azaz 22,5 min időnként vettük, majd gázkromatográfiásan vizsgáltuk.

4. Következtetések

A RG-1040 számú szteroid keverék SMB elválasztása során jelentősen szűkül a Morbidelli-féle tartomány Langmuir izotermák esetén a betáplálási koncentráció növelésével (5, 10, 20 g/dm³ eluensben oldva). Az optimális térfogatáramokat sikerült úgy beállítanunk, hogy kedvező termék tisztaságokat és kihazatalokat kaptunk.

A mérési eredmények a számunkra értékes „B” komponensre a 2. táblázatban láthatók összehasonlítva a Richter Gedeon Rt.-nél végzett preparatív HPLC-s méréssel.

Látható, hogy az SMB 1 és SMB 2 mérés esetén a számunkra előírt 99,9 % m/m tisztaságot és 90 %-nál nagyobb kihozatalt sikerült elérni a betáplálás koncentrációját növelve, emellett a termelékenység az SMB 2-es mérés esetén a kétszeresére nőtt, míg az eluens felhasználás a felére csökkent. A preparatív HPLC- hez képest a kihozatal 5 %-kal, a termelékenység 20 %-kal nőtt SMB 2 esetén.

Az SMB 3-as mérés esetén a munkapont a Morbidelli háromszög feletti tartományba esett, így tiszta extraktumot („A” komponens) és 88 % m/m tisztaságú raffinátumot („B” komponens) kaptunk. A kutató-fejlesztő munka jelenleg is folyik, melynek célja a műveleti jellemzők (tisztaság, kihozatal, termelékenység, eluens fajlagos) javítása.

2. Táblázat SMB mérések eredményei

Szétválasztandó elegy	Preparatív HPLC 60 g szteroid dm ³ diklórmétánban	SMB1 5 g szteroid dm ³ eluensben	SMB2 10 g szteroid dm ³ eluensben	SMB3 20 g szteroid dm ³ eluensben
Tisztaság B, % m/m	> 99,9	> 99,9	> 99,9	88,2
Kihozatal B, %	95	> 99,9	> 99,9	99
Termelékenység, mg B/g szilikagél min	0,302	0,184	0,368	0,658
Eluens fajlagos, dm ³ eluens/g B	0,354	1,248	0,623	0,450

Összefoglalás

Közleményünkben egy 4 oszlopos laboratóriumi méretű szimulált mozgórteges preparatív folyadékkromatográfiás (SMB) készülékben végzett RG–1040 számú szteroid elválasztási kísérletek eredményeit mutatjuk be.

A kísérleti munka során vizsgáltuk a RG–1040 szteroid keverék betáplálási összetételében történő változások (5, 10, 20 g/dm³) hatását a fontosabb műveleti jellemzőkre. Megállapítottuk, hogy megfelelően beállított térfogati sebességek esetén, az SMB1 és SMB 2 mérésnél 99,9 % m/m –nál tisztább szteroid terméket kaptunk 99,9 %-nál nagyobb kihozattal. A termelékenység az SMB 2-es mérés esetén a kétszeresére nőtt 0,184 mg B /g szilikagél min-ről 0,368 mg B /g szilikagél min-re , míg az eluens felhasználás a felére csökkent 1,248 dm³ eluens/g B-ről 0,623 dm³ eluens/g B-re.

Az SMB2 mérés esetén a preparatív HPLC-hez képest a kihozatal 5 %-kal, azaz 95%-ról >99,9 %-ra, a termelékenység 20 %-kal, azaz 0,302 mg B/g szilikagél min-ről 0,368 mg B/g szilikagél min-re nőtt.

A kutatási–fejlesztési feladatot a műveleti jellemzők további javítása irányában folytatjuk növelve a termelékenységet az előírt követelményeknek való megfelelés mellett.

Study of simulated moving bed (SMB) preparative liquid chromatographic technology with laboratory- scaled four -columned equipment

In this publication we present the results of RG–1040 steroids in many separation experiments. For these experiments we used a four-columned laboratory-scaled simulated moving bed preparative liquid chromatographic equipment.

During the experiment we studied how affect the change of the RG-1040 feed concentration (5, 10, 20 g/dm³) some operation characteristic. We determined that at a given flow-rate for example in SMB1 and SMB2 measurements both the purity and the yield of the steroid were higher than 99.9 % m/m.

Köszönetnyilvánítás

A kutatási témát a Veszprémi Egyetem Vegyészmérnöki Intézet Kooperációs Kutatási Központja finanszírozta, a Richter Gedeon Rt. felkérésére. A szerzők mind a VE KKK-nak, mind a Richter Rt.-nek köszönetüket fejezik ki.

Hivatkozások

1. U.S. Patent No. 2.985.589 (1961) a UOP (Universal Oil Products Company)
2. Storti, G.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M.; Carra, S. *A.I.Ch.E. J* **1993**, 39, 471.
3. Hagen Kniep, KNAUER GmbH. Advice for Modelling and Practical Designing of SMB process, KNAUER, Berlin
4. Szanya, T.; Argyelan, J.; Kovats, S.; Hanak, L. *J. of Chrom.A.* **2001**, 908,265.
5. Guiochon, G.; Shirazi, S.G.; Katti, A.M. *Fundamentals of preparative and non-linear chromatography*, Academic Press, New York,
6. Migliorini, C.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M. *J. Chrom. A* **1998**, 827:2, 161.
7. Gentilini, A.; Migliorini, C.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M. *J. Chrom. A* **1998**, 805, 37.
8. Abel, S.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M. *J. Chrom. A* **2002**, 944, 23.
9. Giovanni, O.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M.; Denet, F.; Hauck, W.; Nicoud, R. *J. Chrom. A* **2001**, 919, 1.
10. Szanya, T.; Hanak, L. Preparatív Folyadékkromatográfia, „FINOMKÉMIAI MŰVELETEK” szakmérnöki jegyzet, Veszprém, **2000**.

In case of SMB 2 measurement we doubled the productivity from 0.184 mg B / g silica gel min to 0.368 mg B / g silica gel min while the eluent consumption decreased from 1.248 dm³ eluent/g B to 0.623 dm³ eluent/g B. When we compared the SMB 2 measurement with the preparative HPLC measurement the yield increased by 5 % from 95% to >99.9 %, and the productivity increased with 20 % from 0.302 mg B/g silica gel min to 0.368 mg B/g silica gel min. Our next goal is to focus on the operation characteristic development to increase the productivity and stay inside the given requirements.